

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi di fattibilità tecno-economica sull'utilizzo di NaDES
per l'estrazione di polifenoli da scarti vitivinicoli



Relatori

Dott. Giuseppe Pipitone
Dott.ssa Silvia Garofalo Fraterrigo

Candidata

Chiara Ciervo

Dicembre 2024

Indice

Lista delle figure.....	2
Lista delle tabelle.....	3
Lista delle abbreviazioni e della nomenclatura.....	5
Abstract.....	7
1 Introduzione	8
1.1 Il settore vinicolo	9
1.2 Caratteristiche dei sottoprodotti vitivinicoli.....	9
1.3 Classificazione polifenoli.....	10
1.4 Panoramica solventi “green”	13
1.5 Natural Deep Eutectic Solvent (NaDES).....	13
2 Materiali e metodi.....	17
2.1 Materiali	17
2.2 Caratterizzazione della matrice	17
2.3 Preparazione del NaDES.....	20
2.4 Estrazione con i NaDES.....	21
2.5 Cinetica di estrazione	23
2.6 Analisi economica.....	25
3 Elaborazione dei dati e discussione dei risultati.....	30
3.1 Dati sperimentali.....	30
3.2 Caratterizzazione della matrice	32
3.3 Estrazione con i NaDES.....	34
3.4 Cinetica di estrazione	39
3.5 Analisi economica.....	42
Conclusioni	54
APPENDICE.....	56
Bibliografia	64
Ringraziamenti	68

Lista delle figure

Figura 1 Struttura Flavonoli	10
Figura 2 Struttura Antociani	11
Figura 3 Struttura Acido Idrossicinnamico	11
Figura 4 Struttura Stilbeni.....	12
Figura 5 Struttura Tannini	12
Figura 6 Struttura NaDES Ch:Ox	15
Figura 7 Diagramma di Processo	16
Figura 8 Da sinistra, fecce e vinacce liofilizzate.....	18
Figura 9 Preparazione del NaDES.....	20
Figura 10 Estrazione con Ultrasuoni e NaDES.....	21
Figura 11 Set-up Prove di cinetica	23
Figura 12 Cumulative Cash Flow Diagram	28
Figura 13 Regressione lineare dei dati riferiti alle vinacce	39
Figura 14 Regressione lineare dei dati riferiti alle fecce	39
Figura 15 Curve del Modello di Peleg per Vinacce	41
Figura 16 Curve del modello di Peleg per Fecce	41
Figura 17 PDF impianto convenzionale	42
Figura 18 PFD Impianto di estrazione con NaDES	43
Figura 19 Rappresentazione grafica degli FCI	45
Figura 20 Diagramma costi operativi.....	48
Figura 21 CDCF per Vinacce.....	49
Figura 22 CDCF per Fecce	49
Figura 23 Effetto variazione MSP al variare di FCI, CUT e prezzo NaDES per Vinacce	50
Figura 24 Effetto variazione MSP variando la resa, caso Vinacce	51
Figura 25 Effetto variazione MSP al variare di FCI, CUT, prezzo del NaDES caso Fecce.....	51
Figura 26 Effeto variazione MSP al variare della resa, caso Fecce	52

Lista delle tabelle

Tabella 1 Caratteristiche dei sottoprodotti.....	9
Tabella 2 Soluzioni Standard di Acido Gallico (AG)	20
Tabella 3 Soluzione standard di AG, con NaOH	22
Tabella 4 Prezzi di riferimento per utilities	26
Tabella 5 Prezzi di riferimento materie prime	27
Tabella 6 Retta di taratura con solvente convenzionale	30
Tabella 7 Retta di taratura con NaDES	30
Tabella 8 Retta di taratura per Ultrasuoni.....	30
Tabella 9 Risultati TPC per estrazione con NaDES	31
Tabella 10 Umidità medie.....	32
Tabella 11 TPC medi con Metanolo.....	32
Tabella 12 TPC diverse varietà di vino rosso	33
Tabella 13 TPC medi estrazione con NaDES	34
Tabella 14 Test ANOVA fecce	35
Tabella 15 Resoconto del modello per fecce	35
Tabella 16 Test ANOVA per vinacce.....	35
Tabella 17 Resoconto del modello per vinacce.....	35
Tabella 18 Test Tukey al 95% di confidenza per fecce.....	36
Tabella 19 Test Tukey al 95% di confidenza per vinacce	36
Tabella 20 TPC mix biomasse	37
Tabella 21 TPC medi per estrazione con Ultrasuoni.....	37
Tabella 22 TPC per estrazioni con Ultrasuoni in letteratura	38
Tabella 23 Parametri di Peleg per vinacce.....	40
Tabella 24 Parametri di Peleg per fecce	40
Tabella 25 Costi capitali dell'impianto	44
Tabella 26 CEPCI di riferimento	45
Tabella 27 FCI impianto	45
Tabella 28 Calcolo CUT.....	46
Tabella 29 Valori di COL e CWT	47
Tabella 30 Costi delle materie prime CRM	47

Tabella 31 Dati per analisi economica	48
Tabella 32 MSP analisi economica	50
Tabella 33 Variazione MSP pagando la biomassa	52

Lista delle abbreviazioni e della nomenclatura

- AG (o GA): Acido gallico
- AGE: Acido Gallico Equivalente
- ANOVA: Analysis Of Variance
- CA: Acido caffeico
- CAPEX: costi capitali
- CCF: Cumulative Cash Flow
- CDCF: Cumulative Discounted Cash Flow
- CEPCI: Chemical Engineering plant cost Index
- Ch: Cloruro di colina
- COL: costo di manodopera
- COM: cost of Manufacturing
- CRM: costo della materia prima
- CUT: costo delle *utilities*
- CWT: costo del trattamento rifiuti
- DES: Deep Eutectic Solvents
- DF: Fattore di Diluizione
- D. S.: Deviazione Standard
- EthGly: Glicole etilenico
- EtOH: Etanolo
- F-C: Folin-Ciocalteu
- FCI: costi capitali
- Gly: Acido glicolico
- HBA: Hydrogen Bond Acceptor
- HBD: Hydrogen Bond Donor
- MeOH: metanolo
- *m*: massa
- MSP: Prezzo minimo di vendita
- MAE: Microwave Assisted Extraction
- MeOH: Metanolo
- MR: Molar Ratio
- NaDES: Natural Deep Eutectic Solvents

- OPEX: costi operativi
- Ox: Acido ossalico
- PFD: Process Flow Diagram
- PLE: Pressurized Liquid Extraction
- S/B: rapporto Solvente su Biomassa
- TPC: Total Phenolic Content
- T: Temperatura
- TQ: Tal Quale
- UAE: Ultrasonic-Assisted Extraction
- UMAE: Ultrasonic&Microwave-Assisted Extraction
- V: volume
- $w_{i,E}$: TPC espressa in mg di polifenolo i-esimo equivalente su g di BS
- %H₂O: percentuale di H₂O espressa in rapporto massaH₂O/massaNaDES

Abstract

Dal settore vinicolo, in Europa, vengono ottenuti annualmente 156 milioni di ettolitri di vino di questi il 20% si trasformano in vinacce ed il 5% in fecce, ovvero rifiuti da gestire. Questi rifiuti risultano essere ricchi di composti bioattivi quali polifenoli. I polifenoli sono usati principalmente nei settori alimentare e cosmetico in quanto hanno una spiccata azione antiossidante. Obiettivo della tesi è quello di determinare le rese estrattive di tali scarti utilizzando un “solvente basso eutettico naturale” (NaDES) e di valutare la sostenibilità economica di un impianto con tale tecnologia. Il NaDES scelto è composto da cloruro di colina e acido ossalico in rapporto molare 1:1. Dalle prove sperimentali è stato possibile identificare anche la cinetica di estrazione per i due scarti basandosi sul modello di Peleg. Da questa analisi sono state definite le condizioni operative per l'estrazione ed è stato eseguito anche un confronto tra diversi tipi di pretrattamento della biomassa per poter scegliere il migliore. Il contenuto totale di polifenoli (TPC), con essiccazione in stufa, da vinacce risulta essere 138,8 mg/g_{SAMPLE}, per le fecce 130,3 mg/g_{SAMPLE}, entrambi i valori risultano essere molto maggiori rispetto alle estrazioni con solventi convenzionali. Dalle analisi sperimentali è stato possibile confermare la validità dei NaDES in termini di rese estrattive, è stato scelto il pretrattamento di essiccazione con stufa a 80°C per circa due ore. Alla luce di questi dati positivi si è proceduto con un'analisi tecnico-economica (TEA) che ha come obiettivo l'identificazione del minimo prezzo di vendita dei polifenoli estratti con questa nuova metodologia. I prezzi di vendita risultano essere circa 45 \$/kg per le vinacce e circa 48 \$/kg per le fecce, in entrambi i casi competitivi con il mercato. Questa nuova tecnologia risulta dunque essere fattibile economicamente alla luce dei dati che sono stati raccolti.

1 Introduzione

La produzione di vino è una delle principali attività agroalimentari che interessa l'Europa meridionale in particolar modo nazioni come Italia, Francia e Grecia. Questa attività genera una grande quantità di rifiuti solidi e liquidi quali: fecce, vinacce, raspi, semi ed acque reflue. La gestione di tutti questi scarti rappresenta una grande sfida per le industrie del settore, poiché questi risultano essere dannosi per l'ambiente ma ricchi di composti bioattivi quali i polifenoli [1]. I polifenoli sono composti che vengono utilizzati su larga scala nei settori alimentare e cosmetico, sono caratterizzati da una spiccata azione antiossidante. Alcuni studi hanno evidenziato come il consumo di polifenoli riduca il rischio di malattie degenerative e offrono protezione contro alcune malattie cardiovascolari, diabete e osteoporosi [2]. Le tecniche di estrazione convenzionale che si occupano di recuperare i polifenoli da matrici di scarto sono caratterizzate da lunghi tempi di estrazione e da un ingente consumo di solventi, tutto ciò farà sì che queste procedure abbiano un elevato impatto ambientale. È possibile utilizzare tecnologie più sostenibili che siano comunque in grado di estrarre i polifenoli dagli scarti un esempio è l'estrazione con *Natural Deep Eutectic Solvent* (NaDES). Negli ultimi anni è cresciuto sempre di più l'interesse per questi solventi naturali, grazie alle loro rese estrattive e alla loro sicurezza. In letteratura sono molte le analisi tecno-economiche che definiscono la fattibilità economica di questa nuova tecnologia; tuttavia, nessuna di questa fa riferimento all'estrazione di polifenoli da Barbera con NaDES. Con questa tesi si vuole quantizzare il contenuto totale di polifenoli (TPC), e fare un confronto tra varie tipologie di pretrattamenti a cui la nostra biomassa deve essere sottoposta. Dal confronto delle rese di estrazione seguirà la scelta del pretrattamento ottimale, così facendo si può entrare nel vivo dell'analisi economica costruendo il *Process Flow Diagram* (PFD) dell'impianto. Secondo obiettivo della tesi è quello di determinare la fattibilità economica dell'impianto mediante una *Techno-economic analysis* (TEA) con successiva valutazione del *minimo prezzo di vendita* MSP. Seguiranno diverse analisi di sensitività sul MSP, ciò fa sì che sia possibile comprendere meglio la complessità dell'impianto e di andare a ricercare eventuali criticità. Le analisi sono state fatte sia per fecce che per vinacce in quanto queste due rappresentino quasi la totalità degli scarti dell'industria vinicola.

1.1 Il settore vinicolo

Il settore vinicolo risulta essere un settore industriale molto sviluppato nell'unione europea. Infatti, essa da sola ha una capacità produttiva annua di 156 milioni di ettolitri, corrispondente al 60% della produzione mondiale, nel 2021 solo in Italia sono stati prodotti circa 50,2 milioni di ettolitri. Le cantine generano varie tipologie di scarti che non sono ancora sfruttati a pieno. Il residuo principale è costituito dalle vinacce d'uva corrispondente a 25% delle uve utilizzate, la produzione mondiale annua di vinacce è di circa 10,5 – 13,1 milioni di tonnellate. Le fecce di vino risultano essere il secondo sottoprodotto in termini di produzione e sono prodotte nel processo di chiarificazione, corrispondente fino al 5% della produzione vinicola [3]. Per trarre profitto da tali rifiuti si è pensato di riutilizzarli come fertilizzanti del suolo, bevande distillate, materiali da costruzione, fonti di energia e mangimi per il bestiame. Esperti del settore farmaceutico, cosmetico e alimentare sono stati attratti dalle potenzialità di questi scarti alla luce della grande quantità di composti bioattivi presenti in essi [4]. Dopo la vinificazione circa il 70% dei polifenoli presenti nell'uva è conservato negli scarti [5]. Estrarre questi polifenoli diventa un'operazione cruciale per la valorizzazione degli scarti.

1.2 Caratteristiche dei sottoprodotti vitivinicoli

Nella tabella 1 sono riassunti i composti principali di ogni tipologia di sottoprodotto.

Tabella 1 Caratteristiche dei sottoprodotti [6]

Sottoprodotto	Composti	Ref.
Vinacce	Acidi fenolici; flavonoidi; proantocianidine; antociani; stilbeni; proteina; lipide; fibra; e cenere	[7]
Semi	Acidi fenolici; flavonoidi; proantocianidine; antociani Materiale lignocellulosico, olio, proteine; zuccheri; minerali	[7]
Bucce	Acidi fenolici; flavonoidi; antociani; Polisaccaridi	[7]
Raspi d'uva	acidi fenolici; flavonoidi; proantocianidine; antociani; polisaccaridi; cenere; cellulosa; proteine; tannini; lignina; emicellulose; monosaccaridi	[7]
Fecce	L'etanolo, l'acido acetico e l'acido lattico	[6]

I dati della letteratura segnalano che per ogni ettolitro di vino vengono prodotti 20 kg di vinacce, 4 kg di raspi, e 6 kg di fecce[6].

1.3 Classificazione polifenoli

Le sostanze antiossidanti, tra le quali anche i polifenoli, svolgono un ruolo fondamentale per la mitigazione dei radicali liberi neutralizzandoli. Sono conosciuti principalmente per la loro abilità di ridurre lo stress ossidativo e le infiammazioni, ma contribuiscono anche nella cura e prevenzione di malattie cardiovascolari [8]. Gli scarti dell'industria vinicola contengono elevate quantità di composti bioattivi, principalmente polifenoli, che mostrano differenze qualitative e quantitative, in funzione di diversi fattori, come la varietà di uva, la loro ubicazione e le procedure di vinificazione. I polifenoli presenti in vinacce e fecce possono essere divisi in due gruppi principali: i non flavonoidi come acidi fenolici, stilbeni e tannini, e flavonoidi come antociani e flavonoli [8]. Per ciascuna classe fenolica vengono definite le diverse caratteristiche.

1.3.1 Flavonoli

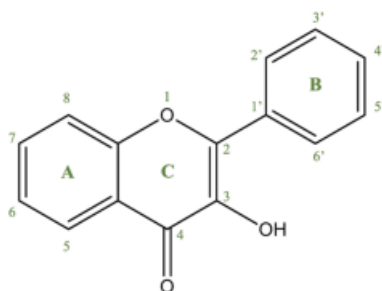


Figura 1 Struttura Flavonoli [9]

Questi composti svolgono un ruolo importante nel regno vegetale, in quanto sono responsabili del colore, del gusto, della protezione di vitamine ed enzimi, fanno da schermo contro i raggi UV e contro i parassiti. Le loro proprietà biologiche dipendono dalla loro struttura chimica in particolar modo dalla presenza di gruppi ossidrilici che favoriscono la loro stabilità [9].

1.3.2 Antociani

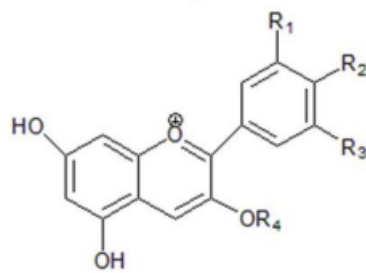


Figura 2 Struttura Antociani [10]

Gli antociani sono pigmenti idrosolubili, responsabili del colore blu, viola e rosso di alcuni frutti e verdure, come frutti di bosco, ciliegie, prugne, melanzane, cavolo rosso, uva e tanti altri. Il loro colore è in funzione del pH: in condizioni fortemente acide sono rosso, mentre l'aumento del pH porta ai pigmenti. Le intensità e la stabilità degli antociani dipende da diversi fattori, come il pH, la temperatura, la concentrazione di ioni metallici, enzimi, zuccheri e ossigeno [9].

1.3.3 Acidi fenolici

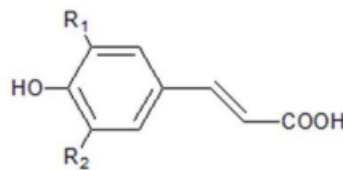


Figura 3 Struttura Acido Idrossicinnamico [10]

L'acido fenolico viene sintetizzato nel processo di crescita delle piante, dove viene sintetizzato con forme libere, coniugate e legate. In base alle loro caratteristiche strutturali, gli acidi fenolici sono diviso in acido idrossibenzoico e idrossicinnamico. Gli acidi idrossicinnamici liberi tipici sono il p-cumarico, il caffeico e acidi ferulici. Per quanto riguarda l'acido idrossibenzoico, le forme comuni sono l'acido vanillico, acido siringico, acido gallico e acido p-idrossibenzoico [11]. Gli acidi si distinguono per i gruppi ossidrilici e metossilici nell'anello aromatico e sono questi gruppi che determinano le loro diverse attività biologiche. La parte fenolica della struttura potrebbe fungere da donatore di atomi di idrogeno, aumentandola capacità antiossidante. Pertanto, gallico, siringico e caffeico risultano essere efficaci nell'eliminare i radicali liberi [11].

1.3.4 Stilbeni

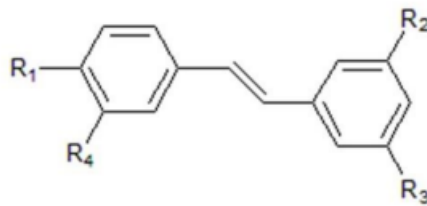


Figura 4 Struttura Stilbeni [10]

La struttura degli stilbeni è composta da uno scheletro costituito da un C₆-C₂-C₆ in cui due anelli fenilici sono collegati da un etilene a doppio legame, con configurazione trans o cis. Gli stilbeni di solito sono divisi in due categorie: monomeri e oligomeri. Il resveratrolo, lo pterostilbene e il piceatannolo sono gli stilbeni più comuni. I gruppi ossidrilici sugli anelli aromatici contribuiscono principalmente alla loro capacità e la loro posizione le influenza [11].

1.3.5 Tannini

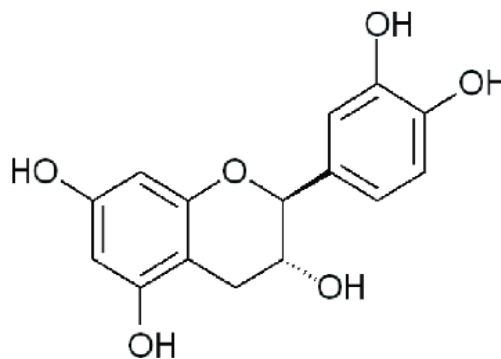


Figura 5 Struttura Tannini [11]

I tannini sono tipicamente classificati in tannini idrolizzabili e condensabili. La struttura chimica dei tannini idrolizzabili è composta dal nucleo di polioli che si collega con gli acidi fenolici, come gli acidi gallici. La capacità antiossidante dei tannini è eccezionale ed è strettamente influenzata dal loro grado di polimerizzazione; infatti, la loro capacità di eliminare i radicali liberi aumenta all'aumentare del grado di polimerizzazione [11].

1.4 Panoramica solventi “green”

L'estrazione di polifenoli da scarti dell'industria alimentare è ancora molto legata all'uso di solventi convenzionali come etanolo e metanolo. Tuttavia, le condizioni operative utilizzate risultano essere aggressive e potrebbero compromettere la qualità e l'attività biologica dei composti ottenuti, rendendo necessaria la ricerca di nuove tecniche che si avvicinano al concetto di tecnologie "verdi" [12]. Con questo scopo sono diverse le tecniche che si occupano di dare tecnologie eco-innovative che hanno come obiettivo la riduzione, fino alla completa rimozione, dei solventi non tossici. Altro obiettivo è la riduzione tempi di estrazione con conseguente ridimensionamento delle apparecchiature. Le tecnologie più utilizzate risultano essere: estrazione assistita da microonde (MAE), estrazione da campo elettrico pulsato (PEF), estrazione con fluidi subcritici (SFE) ed estrazione assistita da ultrasuoni (UAE) [13]. Prima di poter applicare una di queste nuove tecnologie, la necessità primaria è quella di sostituire i solventi organici potenzialmente dannosi (metanolo, benzene, acetone ed esano) con sostanze non tossiche o sicure per gli alimenti. Solventi verdi come acqua, eutettico profondo naturale solventi (NaDES) e fluidi supercritici sono preferiti per i processi di estrazione. L'acqua sarebbe il solvente più ecologico in assoluto, tuttavia non offre buoni risultati per estrazione di composti non polari. Per aumentarne l'efficacia dovrebbe essere combinata con enzimi, questa opzione è nota come estrazione subcritica con acqua (SWE) [14]. Un'altra possibilità è rappresentata dall'anidride carbonica (CO₂) che è l'opzione più utilizzata per l'estrazione di fluidi supercritici. Come ultimi solventi ci sono i NaDES che sono caratterizzati da un'elevata stabilità termica, bassa volatilità, alta viscosità e non infiammabilità. Sono anche ecologici, facilmente biodegradabili e non tossici. Inoltre, risultano essere facilmente combinabili con altre tecniche come UAE e MAE [12].

1.5 Natural Deep Eutectic Solvent (NaDES)

I DES sono sistemi costituiti da almeno due componenti, uno dei quali che è un donatore di legami idrogeno (HBD) e l'altro è un legame idrogeno accettore (HBA)). Essi sono classificati in quattro categorie a seconda della tipologia di composti che li formano [15].

- Tipo I: costituiti da alogenuri metallici (come AlCl₃, AgCl e CuCl₃) e sali di ammonio quaternario (come il cloruro di colina (ChCl)).
- Tipo II: alogenuri metallici come AlCl₃·6H₂O e ChCl.
- Tipo III: ChCl e diversi HBD, inclusi acidi carbossilici, alcoli e ammidi.
- Tipo IV: metalli di transizione inorganici e gli HBD come urea e glicerolo.

Grazie alla produzione semplice, all'interazione con l'acqua, alla bassa viscosità e all'eccellente biodegradabilità, i DES di tipo III sono i più popolari delle quattro varietà [15].

L'uso dei NaDES come solventi “green” è una possibilità interessante per sviluppare tecniche ecologiche per l'estrazione industriale di composti fenolici provenienti da risorse naturali. Tuttavia, l'uso di NaDES come solvente per l'estrazione di polifenoli su scala industriale non è stato ancora implementato.

L'estrazione con NaDES è influenzata da molti parametri quali la polarità, le interazioni di legame idrogeno, temperatura, acqua addizionale, pH e viscosità [16]. Esiste una relazione lineare tra le rese estrattive e le polarità degli HBD, aumentando la polarità aumenta la resa. Anche l'aggiunta di acqua è un'operazione fondamentale che influenza i parametri del NaDES, tra cui viscosità, polarità e acidità. I NaDES sono caratterizzati da elevate viscosità che possono ostacolare la loro capacità di penetrare efficacemente nella matrice solida, limitando il trasferimento di materia che è un elemento chiave nell'estrazione di polifenoli. Per ovviare a questo fenomeno viene aggiunta acqua in maniera tale da modificare le caratteristiche chimico-fisiche della miscela (NaDES e acqua) e di renderla così più efficiente [17]. L'efficienza estrattiva è strettamente legata ai legami idrogeno che il NaDES instaura con i polifenoli. Tuttavia, un'eccessiva presenza dei gruppi ossidrilici nel DES può portare alla formazione del legame idrogeno con il NaDES stesso e limitare l'estrazione. Altra caratteristica importante dei NaDES è il basso punto di fusione che li rende più sicuri rispetto ai solventi convenzionali (metanolo, etc.) [15].

In un'ottica “green” questi solventi possono essere rigenerati e riciclati. Le tecniche di recupero del solvente sono di diverso tipo: decantazione, aggiunta di un anti-solvente, estrazione liquido-liquido, filtrazione con membrane o resine. Questo step viene eseguito industrialmente per limitare le quantità di solvente necessario [18].

1.5.1 NaDES a base di Cloruro di Colina (Ch) ed Acido ossalico (Ox)

Il NaDES che è stato utilizzato in questo lavoro di tesi ha come HBA il cloruro di colina e come HBD l'acido ossalico in rapporto 1:1 molare. La struttura del NaDES è visibile in figura 1.6 in cui i colori magenta, blu, rosso, grigio e bianco sono rispettivamente per gli atomi di Cl, N, O, C e H. Dall'analisi dell'energia di formazione e delle energie di iterazione dell'acido carbossilico, la struttura è risultata essere energeticamente stabile, in quanto tutte le componenti energetiche hanno valori molto negativi [19].

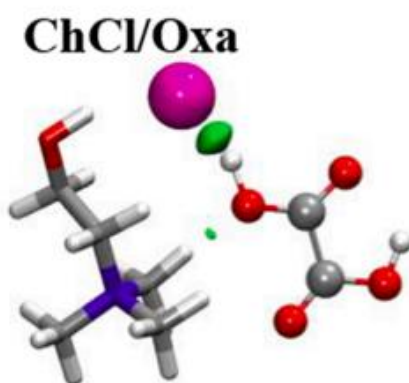


Figura 6 Struttura NaDES Ch:Ox [19]

Il cloruro di colina si trova sotto forma di cristalli solidi a temperatura ambiente risulta essere neutrale in soluzioni acquose. Recentemente il suo utilizzo si è focalizzato nella sintesi dei NaDES [20]. Anche l'acido ossalico si trova sotto forma di cristalli solidi bianchi e miscibile con acqua. È una sostanza chimica ampiamente applicata in diversi campi, tra cui l'industria medica, farmaceutica, alimentare, agricola e tessile. Studi recenti sull'acido ossalico hanno focalizzato la loro attenzione sul suo uso come agente chimico sostenibile e rispettoso dell'ambiente per il pretrattamento della biomassa lignocellulosica. Può essere sintetizzato da fonti rinnovabili, risulta essere selettivo ed efficiente ed è anche riciclabile [21].

1.5.2 Obiettivi della tesi

L'applicazione dei NaDES nelle bioraffinerie rende il processo di estrazione dei polifenoli più sostenibile. Per poter implementare tale tecnologia è necessario definire le varie unità strutturali di cui si deve comporre l'impianto. Nelle bioraffinerie tradizionali l'impianto viene diviso in tre sezioni: pretrattamento, estrazione e purificazione. Siccome la biomassa di partenza è soggetta a stagionalità essa deve essere raccolta e conservata opportunamente per evitare che degradi. I pretrattamenti che maggiormente vengono eseguiti sono essiccazione con stufa e liofilizzazione [22]. La scelta di un pretrattamento piuttosto che un altro viene eseguita in seguito a delle prove sperimentali. Si vuole capire come cambiano le rese cambiando il pretrattamento e se è possibile definire un pretrattamento ottimale dal punto di vista sperimentale. Questa scelta rappresenta il primo obiettivo della tesi. Una volta che viene definito il pretrattamento migliore si procede con la creazione del *Process Flow Diagram* (PFD) per poter iniziare l'analisi economica.

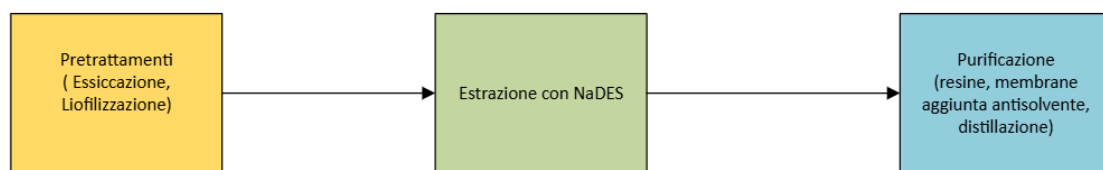


Figura 7 Diagramma di Processo

Come secondo obiettivo della tesi c'è l'analisi di fattibilità economica. Si vuole capire se implementare questo processo innovativo su scala industriale sia conveniente o meno. È già noto che i NaDES presentino rese estrattive migliori rispetto ai solventi convenzionali [12], bisogna capire se dal punto di vista economico risulta essere competitivo con il mercato. Ad oggi sono presenti in letteratura diverse TEA relative ad estrazioni di polifenoli ma nessuna di queste include il NaDES e le vinacce di Barbera [23].

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Di seguito sono elencati i reagenti utilizzati per questo lavoro di ricerca:

- Na₂SO₄ anidro in polvere (Sigma-Aldrich)
- CH₃OH (Sigma-Aldrich)
- Reattivo di Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich)
- Na₂CO₃, 99.9% (Sigma-Aldrich)
- Acido gallico monoidrato, ≥98.0% (Sigma-Aldrich)
- NaOH, pellets al 98÷100.5% (Fluka)
- Cloruro di colina (Sigma-Aldrich)
- Acido ossalico diidrato (Sigma-Aldrich)
- Metanolo (Sigma-Aldrich)

Le vinacce e fecce di Barbera sono state fornite dall'azienda vinicola 'L'Anello Forte' [24].

2.2 Caratterizzazione della matrice

2.2.1 Preparazione della matrice essiccata: Metodo 1

Il primo metodo consiste nell'essiccazione in stufa, i campioni di fecce e vinacce di uva rossa sono stati posti in stufa a 80 °C per circa 24 ore fino alla completa evaporazione del contenuto di umidità. Raggiunto il grado di essiccazione del 100%, i campioni vengono tritati fino ad ottenere una polvere uniforme.

2.2.1.2 Preparazione della matrice essiccata: Metodo 2

In questo secondo metodo i campioni sono stati dapprima congelati e poi posti in liofilizzatore (Lyovapor L-200) a 0,08 mbar per tre giorni. Passato questo tempo i campioni sono stati macerati con un tritatore da cucina.



Figura 8 Da sinistra, fecce e vinacce liofilizzate

2.2.2 Determinazione del contenuto di umidità

Il calcolo della percentuale di umidità si esegue nel seguente modo: si pesano 5 g di ciascun campione (bilancia analitica ± 0.0001 g XS BALANCE® BL 224) poi si pongono in stufa a 80 °C per 24 ore, al termine di tale tempo i campioni vengono ripesati. L'analisi viene condotta in triplicato e una volta ottenuti i dati sperimentali si procede con il calcolo del contenuto di umidità con la seguente formula (2.1)

$$\frac{m_{Secco+Umidità} - m_{Secco}}{m_{Secco+Umidità}} * 100 = \% \text{ Umidità TQ} \quad (2.1)$$

La prova viene eseguita nuovamente e con le medesime modalità ma per un tempo di essiccazione pari a due ore.

2.2.3 Determinazione del contenuto totale di polifenoli

La procedura utilizzata per il calcolo di polifenoli (TPC) fa riferimento al lavoro di tesi precedente [25]. Si inizia pesando 0.110 g di acido gallico monoidrato (bilancia analitica ± 0.0001 g RADWAG® AS 220R2) per ottenere una “soluzione madre” di acido gallico ad una concentrazione di 1 mg/mL si porta a 100 mL di volume con H₂O. Il passo successivo consiste nella preparazione delle soluzioni standard di acido gallico a diverse diluizioni, visibili nella tabella 2 che verranno utilizzate per costruire la retta di taratura dello spettrofotometro UV-Visibile (HACH LANGE® DR 5000). Per impostare lo zero durante la lettura dei polifenoli viene preparata anche una soluzione da usare come “bianco” per lo spettrofotometro di acqua. Si pesano 110 mg dei vari campioni, sia fecce che vinacce pretrattate e tal quali, e si procede con l'aggiunta di 5mL di una soluzione di metanolo al 70% v./v., riscaldato a 70 °C, e si pone la soluzione in incubatore-agitatore ambientale (BIOSAN® ES 20/60) a 70 °C per 30 minuti, passato il tempo indicato si recupera il surnatante. Si ripete questo passaggio altre due volte,

con il medesimo campione, in maniera tale da non saturare il solvente di polifenoli che verrà rinnovato ad ogni passaggio. I tre volumi raccolti alla fine di ogni passaggio vengono raccolti in un unico estratto. I campioni vengono diluiti con acqua (*Dilution Factor* o DF di 2 per le vinacce, DF = 10 per fecce). Si fa avvenire la reazione di Folin-Ciocalteu per: bianco, standard e surnatante. I passaggi che sono stati eseguiti sono i seguenti:

1. Prelevare 300 μL di campione/standard/bianco
2. Aggiungere 1.5 mL di reagente di Folin-Ciocalteu al 10% v./v. e attendere circa tre minuti;
3. Aggiungere 1.2 mL di Na_2CO_3 al 7.5% m./m.;
4. Lasciare il campione al buio per 60 minuti.

Questi passaggi vengono ripetuti per ciascun campione e al termine dei 60 minuti si procede con la lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro UV-Visibile (impostando la lunghezza d'onda dell'acido gallico, 765 nm).

Grazie alle soluzioni standard di acido gallico siamo in grado di costruire la retta di taratura espressa dalla seguente formula (2.2)

$$y = m * x + c \quad (2.2)$$

In (2.2), la variabile x rappresenta la concentrazione [$\mu\text{g}_{\text{AGE}}/\text{mL}$] mentre y rappresenta l'assorbanza [Abs] registrata dallo strumento di misura. L'analisi viene condotta in triplicato ed una volta ottenuti tutti i dati sperimentali si procede con il calcolo del contenuto totale di polifenoli presenti mediante la formula (2.3).

$$w = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} * V_{\text{MeOH},70\%} * DF * x}{1000 \mu\text{g}/\text{mg} * m_{\text{campione}}} \quad (2.3)$$

Nell'equazione (2.3), la concentrazione di polifenoli w viene espressa in [$\text{mg}_{\text{AGE}}/\text{gBS}$] ed è composta dai seguenti termini:

- $V_{\text{MeOH},70\%} = 15 \text{ mL}$ è il volume di metanolo al 70% v./v. utilizzato per l'estrazione;
- $DF = 2$ per vinacce, $DF = 10$ per fecce;
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/mL}$ si assume che la densità della miscela etanolo-acqua sia approssimabile a quella dell'acqua in quanto il sistema è molto diluito.

Tabella 2 Soluzioni Standard di Acido Gallico (AG)

Campione	Volume di AG [μL]	Volume di H_2O [mL]	Concentrazione [$\mu\text{g}_{\text{AGE}} / \text{mL}$]
A	100	9.9	11
B	200	9.8	22
C	300	9.7	33
D	400	9.6	44
E	500	9.5	55
F	600	9.4	66
G	700	9.3	77

2.3 Preparazione del NaDES

Il NaDES utilizzato per questo lavoro di tesi è a base di cloruro di colina e acido ossalico in rapporto uno ad uno, con pesi molecolari pari a 139,62 per la colina [26] e 126,07 [27] per l'acido ossalico. Per preparare il NaDES si sono pesati i reagenti (bilancia analitica ± 0.0001 g Mettler Toledo® AE-166) in quantitativi tali da ottenere i rapporti molari desiderati (il numero di moli viene calcolato utilizzando i pesi molecolari sopracitati). I reagenti (cloruro di colina, e acido ossalico diidrato) sono stati miscelati a 60 °C con agitazione per un tempo di 60 minuti.



Figura 9 Preparazione del NaDES

2.4 Estrazione con i NaDES

2.4.1 Processo estrattivo liquido-liquido

L' estrazione viene condotta in triplicato, tutti i campioni con i vari pretrattamenti seguono la stessa procedura. Si pesano 0.50 g di campione, 2.50 g di NaDES e altrettanta acqua, successivamente vengono tutti depositati in una provetta. Le provette vengono immerse all'interno di un "bagnetto" di acqua a 90°C per 60 minuti con agitazione. Al termine di questo tempo le provette vengono centrifugate a 10°C, 4000 rpm per circa 10 minuti. I dati così ottenuti sono stati utilizzati per il calcolo della media e della deviazione standard. Successivamente tutti i replicati sono stati analizzati con test ANOVA e di Tukey al 95% di confidenza. Questo test determina le differenze significative dei vari campioni, e se le medie sono diverse tra di loro il test restituisce un valore di p-value minore di 0.05 [28].

2.4.2 Estrazione con ultrasuoni

L' estrazione con ultrasuoni è condotta in triplicato per una temperatura di 25 °C e per una di 90°C mediante l'utilizzo del sonicatore (SONICS vibra cell). Le condizioni operative dello strumento sono: potenza 700 W e frequenza 40Hz. Si pone il campione all'interno di un bagnetto d'acqua, raggiunta la temperatura desiderata si procede con inserire il campione nel bagnetto. I tempi di estrazione sono 5 minuti per le fecce e 15 minuti per le vinacce e derivano dall'analisi cinetica che è stata condotta precedentemente a questa prova. Durante tutta la prova i campioni sono soggetti ad agitazione mediante l'uso di un'ancoretta.



Figura 10 Estrazione con Ultrasuoni e NaDES

2.4.2 Determinazione del contenuto di polifenoli in presenza di NaDES

La seguente procedura rappresenta una modifica di quella del paragrafo 2.2.3, necessaria per evitare la formazione di una torbida di colorazione gialla, che dalla lettura dello spettrofotometro restituisce valori non confrontabili con la retta di taratura costruita. Si risolve il problema aggiungendo NaOH, la concentrazione ed il quantitativo da aggiungere è stato determinato nel lavoro di tesi precedente [25].

Si pesano 25 g di acido gallico monoidrato (bilancia analitica ± 0.0001 g RADWAG® AS 220R2) e 25 g di una miscela di H₂O e NaDES ottenendo una “soluzione madre” di acido gallico con una concentrazione di 1 mg_{AG}/mg_{Miscela}. Si procede preparando delle soluzioni standard di acido gallico a diverse diluizioni riportate nella Tabella 3 che verranno utilizzate per la costruzione della nuova retta di taratura dello spettrofotometro UV-Visibile (HACH LANGE® DR 5000 e Thermo-Scientific BIOMATE® 6 UV-VIS). Per questa nuova retta di taratura lavoreremo in massa e non più in volume, per ovviare a problemi relativi alle differenze di densità. Si prepara una soluzione da usare come riferimento, costituita da sola acqua. Si procede quindi con la reazione di Folin-Ciocalteu, dove per ogni campione preparato (bianco, standard, surnatante) vengono eseguiti i seguenti passaggi.

1. Prelevare 300 μ L di campione/standard/surnatante;
2. Aggiungere 1.5 mL di reagente di Folin-Ciocalteu al 10% v./v. e attendere 3 minuti;
3. Aggiungere 1.2 mL di Na₂CO₃ al 7.5% m./m.;
4. Aggiungere 0.6 mL di NaOH 4M;
5. Lasciare il campione per un'ora al buio.

Tabella 3 Soluzione standard di AG, con NaOH

Campione	Massa di AG [μ g]	Massa di Miscela[g]	Concentrazione [μ g _{AGE} /g _{miscela}]
A	100	9.9	0.009
B	200	9.8	0.018
C	300	9.7	0.027
D	400	9.6	0.036
E	500	9.5	0.045
F	600	9.4	0.053

G	700	9.3	0.062
H	800	9.2	0.084
I	900	9.1	0.094
L	1000	9.0	0.105

Eseguiti per ciascun campione tutti i passaggi si procede centrifugando i campioni a 10°C, con 4000 rpm per 5 minuti. Si procede con la lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro UV-Visibile (si imposta la lunghezza d'onda dell'acido gallico, 765 nm). Si costruisce la retta di taratura a partire dalle soluzioni standard di acido gallico usando la formula (2.2), dove in questo caso la variabile x rappresenta la concentrazione espressa come acido gallico equivalente [$\mu\text{g}_{\text{AGE}}/\text{g}_{\text{BS}}$] mentre y indica l'assorbanza [Abs] registrata dallo strumento. Anche l'analisi è condotta in triplicato e una volta ottenuti i risultati sperimentali si procede con il calcolo del contenuto totale di polifenoli con la formula (2.4).

$$w = \frac{m_{\text{NaDES}} * DF * \frac{y - c}{m}}{1000 \mu\text{g}/\text{mg} * m_{\text{campione}}} \quad (2.4)$$

2.5 Cinetica di estrazione

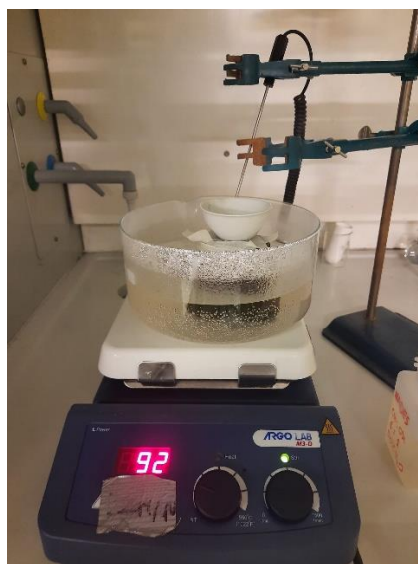


Figura 11 Set-up Prove di cinetica

La cinetica di estrazione viene determinata pesando 0.25 g di vinaccia o feccia con i vari pretrattamenti, 1.25 g di NaDES e 1.25 g di H₂O. I campioni vengono posti nel “bagnetto” ad una temperatura di 90 °C per i vari tempi desiderati. Le analisi di TPC di ciascuna prova vengono condotte con le modalità descritte nel paragrafo 2.4.2.

Lo scopo della definizione della cinetica di estrazione è quello di determinare come varia la concentrazione di polifenoli estratti al variare del tempo, e di ottenere il tempo ottimale di estrazione. Il modello matematico di riferimento è quello descritto da Peleg nel 1988. Questo modello è adatto per processi di estrazione bioattiva in funzione del tempo [29].

$$C_t = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 * t} \quad (2.5)$$

Nell'equazione 2.5, C_t rappresenta la concentrazione durante il tempo t di estrazione, C_0 rappresenta la concentrazione a $t = 0$ min, K_1 è la costante di velocità di Peleg, K_2 è la costante di capacità di Peleg. Supponiamo che la concentrazione al tempo iniziale C_0 sia nulla l'equazione viene riscritta come segue:

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 * t} \quad (2.6)$$

Attraverso una regressione lineare a partire dai dati sperimentali ottenuti, ed inseriti opportunamente nella formula inversa dell'equazione (2.6), otteniamo le costanti di Peleg 1 e 2. La costante Peleg 1 è inversamente correlata al tasso iniziale B_0 (2.7).

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (2.7)$$

Mentre la costante di Peleg 2 è legata alla massima capacità di estrazione al tempo $t = \infty$ (2.8) [30].

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = \frac{1}{K_2} \quad (2.8)$$

2.6 Analisi economica

2.6.1 Introduzione analisi economica

L'analisi tecno-economica di un impianto è una valutazione fondamentale a livello ingegneristico in quanto definisce la fattibilità economica di esso. Le analisi economiche che si possono condurre sono di diverso tipo e con livello di dettaglio sempre più crescente. In questa tesi è stata attuata un'analisi *Study Estimate*, ovvero una stima iniziale delle principali apparecchiature del processo dimensionando in modo approssimativo e schematizzando il tutto in un Process Flow Diagram (PFD). L'analisi economica può essere suddivisa in due sottogruppi: costi capitali (CAPEX) e costi operativi (OPEX) [31].

2.6.2 Costi capitali

I costi capitali (FCI) vengono calcolati partendo dalle apparecchiature descritte nel processo di estrazione di polifenoli e sono definiti costi di investimento, in quanto sono correlati al valore delle apparecchiature. I dati relativi ai costi delle apparecchiature sono stati ottenuti dallo studio della letteratura. I bilanci di materia e di energia sono stati calcolati in Microsoft Excel, utilizzando le informazioni ritrovate in letteratura, adattandole alle condizioni operative di nostro interesse. Per poter ottenere un costo corretto a partire dai dati di letteratura è stata applicata l'equazione (2.9) [32].

$$\frac{C_{new}}{C_{p,ref}^0} = \left(\frac{A_{new}}{A_{p,ref}^0} \right)^n \quad (2.9)$$

- C_{new} rappresenta il costo capitale del processo in esame;
- $C_{p,ref}^0$ costo capitale di riferimento;
- $A_{p,ref}^0$ dimensione caratteristica dell'apparecchiatura di riferimento;
- A_{new} dimensione caratteristica del processo in esame;
- n è un valore che varia tra 0.3 e 0.84, per questo studio è stato considerato pari a 0.6.

La dimensione caratteristica varia a seconda dell'apparecchiatura, per esempio per gli scambiatori di calore essa risulta essere l'area di scambio. Nella pratica si calcola la nuova area di scambio con la formula (2.10) prendendo i dati da letteratura e poi si procede con il calcolo del nuovo costo applicando la (2.9). Le dimensioni caratteristiche delle altre apparecchiature sono tabellate nella fonte[31]. Ottenuto così il nuovo dimensionamento si può applicare l'equazione (2.9).

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T} \quad (2.10)$$

- A l'area di scambio;
- Q il calore necessario;
- U coefficiente di scambio termico;
- ΔT differenze di temperature.

Dopo aver calcolato il valore di C_{new} è fondamentale tener conto del *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI), ossia un fattore correttivo che tiene conto dell'incremento di costo dovuto all'azione inflattiva in base all'anno considerato definito dall'equazione (2.11) [31].

$$Cost_{new} = C_{ref} \frac{CEPCI_{new}}{CEPCI_{ref}} \quad (2.11)$$

2.6.3 Calcolo costi operativi

Si procede con il calcolo dei costi operativi, ovvero i costi che l'azienda deve poter sostenere annualmente. Questi costi comprendono: C_{RM} costi della materia prima, C_{WT} costi per il trattamento dei rifiuti, C_{UT} costi delle utilities e C_{OL} costo della manodopera.

- C_{OL} è un indice di costo che si ottiene moltiplicando lo stipendio annuale per il numero di dipendenti. Il calcolo del numero di dipendenti dipende dalla formula (2.12).

$$N_{OL} = (6.29 + 31.7 * P^2 + 0.23 * N_{np})^{0.5} \quad (2.12)$$

P indica il numero di apparecchiature trattante solido mentre N_{np} le rimanenti apparecchiature non trattanti solido [31]

- C_{UT} si prendono i consumi derivanti i bilanci energetici e vengono moltiplicati per i costi di riferimento in tabella 4.

Tabella 4 Prezzi di riferimento per utilities

Utilities	Price	Unità	Ref.
Elettricità	0.087	\$/kWh	[33]
Vapore a bassa pressione	12	\$/ton	[31]

- C_{WT} il nostro processo non ha rifiuti pericolosi che necessitano un post-pretrattamento particolarmente oneroso. Infatti, si decide di assumere questo indice di costo pari a zero come nell'articolo di riferimento [32]

- C_{RM} dai bilanci di materia si calcola la quantità di materie prime necessarie per soddisfare il nostro target. Successivamente queste quantità vengono moltiplicate per i loro prezzi di mercato che sono riassunti nella tabella 5.

-

Tabella 5 Prezzi di riferimento materie prime

Materie Prime	\$/ton	Ref.
Vinaccia	32	[34]
NaDES	2	[35]
Acqua	0.53	[31]
Feccia	10	[36]

Calcolati tutti questi indici si può procedere con il calcolo del *Cost of Manufacturing* con l'equazione (2.13) [31].

$$COM = 0.18 * FCI + 2.73 * C_{OL} + 1.23 * (C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (2.13)$$

Il COM è un indice molto importante per la fattibilità economica. La riduzione dei COM accoppiati ad una crescita della produzione è la chiave per far sì che l'azienda sia competitiva.

2.6.4 Guadagno del processo

Una volta che sono state stabilite le rese estrattive delle diverse tipologie di biomasse entranti, si procede con il calcolo del guadagno. La portata di polifenoli in uscita al nostro processo viene moltiplicata per il prezzo di vendita.

2.6.5 Cumulative discounted cash flow (CDCF)

Per verificare la fattibilità economica di un impianto si usa in un primo momento il Cumulative Cash Flow. Esso fornisce una rappresentazione del flusso di cassa durante la vita dell'impianto [31].

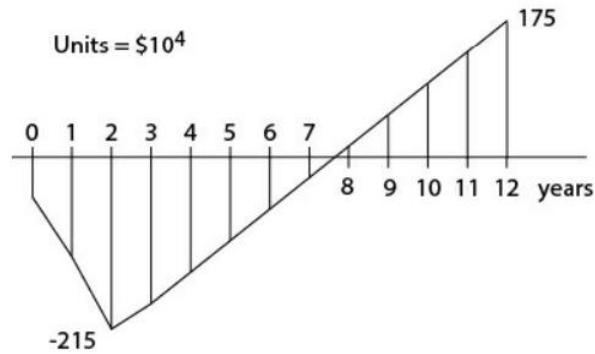


Figura 12 Cumulative Cash Flow Diagram [31]

La figura 12 rappresenta il classico andamento di un nuovo processo chimico. Nei primi anni il flusso risulta essere particolarmente negativo, ciò è dovuto alle spese di investimento che devono essere recuperate; successivamente il processo inizia a generare un guadagno e conseguentemente anche il flusso monetario diventa sempre più positivo.

Per poter generare questo diagramma gli indici di costo necessari sono: l'investimento (*FCI*), il deprezzamento, il guadagno, il *COM* e l'*after tax cash flow*. Il guadagno, gli *FCI* ed il *COM* sono stati descritti rispettivamente al paragrafo 2.6.4 e 2.6.3. Il deprezzamento rappresenta un aiuto che lo stato offre agli investitori, invece di addebitare l'intero costo dell'impianto nella fase di costruzione, esso consente di ammortare annualmente una frazione degli *FCI* fino al pagamento totale del capitale. L'*after tax cash flow* viene calcolato con l'equazione (2.14).

$$After_tax = (R - COM - d) * t \quad (2.14)$$

- R rappresenta i guadagni;
- COM cost of Manufacturing;
- d deprezzamento.
- t Tasso di interesse.

A questo punto possiamo procedere con il calcolo del *Cumulative Cash Flow* sommando il valore di *After-tax* dell'anno di nostro interesse al valore di *CCF* dell'anno precedente.

Nella pratica non utilizzeremo il *CCF* per valutare la redditività di un impianto ma il *Comulative Discounted cash flow*. Il criterio scontato tiene conto della variabilità del valore del denaro. Per poter calcolare questo nuovo indice bisogna moltiplicare i dati ottenuti dal *CCF* per un fattore di conversione chiamato *Single Payment Present Worth Factor* equazione (2.14)[31].

$$F = \frac{1}{(1 + i)^n} \quad (2.14)$$

Nell'equazione i rappresenta il tasso di interesse ed n l'anno. Al termine di questa operazione si sommano i dati ottenuti all'anno precedente.

3 Elaborazione dei dati e discussione dei risultati

3.1 Dati sperimentali

Di seguito sono riportati i dati sperimentali ottenuti sotto forma di tabelle.

3.1.1 Rette di taratura

Le rette di taratura tabella 6, tabella 7 e tabella 8 sono state ottenute da regressione lineare dei dati sperimentali. Sono state utilizzate per il calcolo del TPC con varie tecnologie di estrazione.

Tabella 6 Retta di taratura con solvente convenzionale

Parametro	Valore	Unità di misura
Pendenza (m)	0,0082	[mL/ μ g _{AGE}]
Intercetta (c)	-0,0212	[-]
R ²	0,9929	[-]

Tabella 7 Retta di taratura con NaDES

Parametro	Valore	Unità di misura
Pendenza (m)	4,3717	[g/ μ g _{AGE}]
Intercetta (c)	-0,0384	[-]
R ²	0,9916	[-]

Tabella 8 Retta di taratura per Ultrasuoni

Parametro	Valore	Unità di misura
Pendenza (m)	5,2232	[g/ μ g _{AGE}]
Intercetta (c)	-0,0179	[-]
R ²	0,9977	[-]

3.1.2 Analisi TPC con NaDES

Tabella 9 Risultati TPC per estrazione con NaDES

Campione	Peso campione	Assorbanza [Abs]	DF	w [mg _{AGE} /g _{BS}]
Fecce essiccate 1	0,5038	0,259	200	137,97
Fecce essiccate 2	0,5094	0,227	200	120,40
Fecce essiccate 3	0,5074	0,251	200	132,52
Vinacce essiccate 1	0,5097	0,273	200	143,12
Vinacce essiccate 2	0,5065	0,253	200	133,29
Vinacce essiccate 3	0,5094	0,254	200	140,12
Fecce liofilizzate 1	0,5354	0,195	200	100,63
Fecce liofilizzate 2	0,5352	0,179	200	94,31
Fecce liofilizzate 3	0,5124	0,218	200	115,57
Vinacce liofilizzate 1	0,5139	0,238	200	124,04
Vinacce liofilizzate 2	0,5172	0,219	200	115,71
Vinacce liofilizzate 3	0,5775	0,198	200	95,09
Fecce tal quali 1	0,5500	0,363	50	137,18
Fecce tal quali 2	0,5400	0,287	50	120,83
Fecce tal quali 3	0,5300	0,291	50	108,34
Vinacce tal quali 1	0,5186	0,337	50	121,16
Vinacce tal quali 2	0,5694	0,300	50	100,17

Vinacce tal quali	0,5325	0,336	50	117,91
3				

3.2 Caratterizzazione della matrice

In appendice sono presenti i risultati delle singole prove di seguito sono stati mostrati solo i valori medi.

3.2.1 Analisi delle vinacce e fecce del barbera

Le prime analisi che sono state condotte sulle vinacce e fecce sono relative al contenuto di umidità. Di seguito riassunti in tabella vengono riportati i valori medi di tali analisi e la loro deviazione standard.

Tabella 10 Umidità medie

Campioni	Umidità media	D.S.
	[%TQ]	[%]
Fecce	70,74	0,73
Vinacce	65,31	1,13

Le fecce risultano avere un maggior contenuto di umidità. I dati sperimentali sono coerenti con quelli trovati in letteratura; infatti, l'umidità delle vinacce di uva rossa mediamente si aggirano tra il 60% ed il 65% mentre quella delle fecce è leggermente maggiore [37].

3.2.2 Determinazione del contenuto totale di polifenoli

Si ottiene la retta di taratura in Tabella 6 facendo riferimento all'equazione (2.2) attraverso una regressione lineare dei dati. Il contenuto di polifenoli medi è riassunto nella Tabella 11.

Tabella 11 TPC medi con Metanolo

Campione	mg _{AGE} /g _{BS}	D.S. [%]
Fecce essiccate	71,6980	4,6
Fecce liofilizzate	68,2490	1,64
Vinacce essiccate	35,0206	4,32

Vinacce liofilizzate	28,2624	1,35
----------------------	---------	------

Nella tabella 12 si possono osservare i contenuti di polifenoli di altre varietà di vino. Dai dati sperimentali e dalla letteratura è evidente che il TPC vari di vino in vino e che esso sia anche influenzato dal tipo di pretrattamento che il campione ha subito. Non è possibile stabilire a priori quale tipo di pretrattamento sia il migliore in quanto ogni tipologia di vino reagisce in maniera diversa. Il range di estrazione per vini rossi può variare tra 7-240 mg_{GAE}/g_{BS}.

Tabella 12 TPC diverse varietà di vino rosso

Estratto	Tipologia	TPC (mgGAE/gBS)	Pretrattamento	Ref.
Tempranillo	Fecce	237.4	Essiccazione	[38]
Tempranillo	Fecce	266.0	Microonde	[38]
Porto	Fecce	64.0	Essiccazione	[38]
Porto	Fecce	114,5	Microonde	[38]
Tempranillo	Vinacce	83,2	Essiccazione	[38]
Tempranillo	Vinacce	45.9	Microonde	[38]
Cabaret	Vinaccia	40,9	Liofilizzazione	[39]
Vidal	Vinaccia	7,7	Liofilizzazione	[39]

3.3 Estrazione con i NaDES

3.3.1 Estrazione liquido-liquido

Facendo riferimento all'equazione 2.2 mediante una regressione lineare otteniamo la retta di taratura in tabella 7. Nella tabella 9 sono raccolti tutti i set di prove che fanno riferimento ad estrazione mediante NaDES per ciascun tipo di pretrattamento. Nella tabella 13 vengono raccolti i valori medi di tali prove e le loro deviazioni standard.

Tabella 13 TPC medi estrazione con NaDES

Campione	Media [mg/g_{SAMPLE}]	Deviazione standard [%]
Fecce essiccate	130,298	8,99
Vinacce essiccate	138,847	5,04
Fecce liofilizzate	103,500	10,92
Vinacce liofilizzate	111,615	14,90
Fecce tal quali	122,118	14,46
Vinacce tal quali	113,081	11,30

Il contenuto di polifenoli estratti con NaDES risulta essere notevolmente maggiore se paragonato al caso con solvente convenzionale. Sebbene il caso specifico del Barbera non sia stato trattato specificamente in letteratura, diversi articoli come [40] , [41] e [42] confermano le migliori capacità estrattive del NaDES. La maggiore efficienza di estrazione è attribuita alla maggiore interazione tra molecole fenoliche ed il DES, grazie alla maggior disponibilità di legami idrogeno e sui gruppi OH e cloruro del solvente. Sono stati confrontati, in letteratura, dati relativi all'estrazione di polifenoli da arance e da rosmarino che hanno riportato una crescita della resa di estrazione del 200%, con i NaDES, rispetto all'uso di etanolo [41]. Tutto ciò ci conferma l'attendibilità dei risultati ottenuti con questo lavoro di tesi.

Di seguito si procede con il test ANOVA e di Tukey al 95% di confidenza. L'obiettivo è quello di capire se effettivamente le varie medie sono significativamente diverse e se si deve preferire un pretrattamento rispetto ad un altro.

Tabella 14 Test ANOVA fecce

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F- Value	P- Value
Factor	2	1131,6	565,8	4,15	0,074
Error	6	818,3	136,4	[-]	[-]
Total	8	1949,9	[-]	[-]	[-]

Tabella 15 Resoconto del modello per fecce

S	R-sq	Rsq (adj)	R-sq (pred)
11,6783	58,03%	44,05%	5,58%

Tabella 16 Test ANOVA per vinacce

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F- Value	P- Value
Factor	2	1407,6	703,8	5,63	0,042
Error	6	750,2	125,0	[-]	[-]
Total	8	2157,8	[-]	[-]	[-]

Tabella 17 Resoconto del modello per vinacce

S	R-sq	Rsq (adj)	R-sq (pred)
11,1819	65,23%	53,64%	21,77%

Dal test ANOVA si ottiene il p-Value, se questo valore è minore di 0,05 significa che le medie sono diverse tra di loro. Per capire quali medie sono diverse tra di loro si fa il test Tukey al 95% di confidenza. Di seguito vengono riportati i risultati a questo secondo test. Le medie che non condividono la stessa lettera sono significativamente diverse le une dalle altre.

Tabella 18 Test Tukey al 95% di confidenza per fecce

Factor	N	Mean	Groupig
Fecce essiccate	3	130,20	A
Fecce tal quali	3	122,30	A
Fecce liofilizzate	3	103,50	A

Tabella 19 Test Tukey al 95% di confidenza per vinacce

Factor	N	Mean	Groupig
Vinacce essiccate	3	138,85	A
Vinacce tal quali	3	113,08	A
Vinacce liofilizzate	3	111,61	A

Il test di Tukey restituisce un risultato analogo sia per fecce che per vinacce, ovvero che le medie sono uguali e non c'è una differenza sostanziale. Ciò significa che dal punto di vista tecnologico le tre estrazioni hanno le stesse rese. Dal punto di vista gestionale ed economico sarà diverso avere un impianto che utilizza della biomassa pretrattata o tal quale, sia in termini di portate che di stabilità della materia prima [43]. Per questo motivo si preferisce sempre pretrattare la materia prima in maniera tale da ridurre le portate e di avere una biomassa di partenza il più possibile omogenea.

3.3.2 Estrazione Mix di fecce e vinacce

Facendo riferimento alla procedura nel paragrafo 3.3.1 vengono ottenute le rese di estrazione che fanno riferimento ad una biomassa di partenza caratterizzata da un mix di fecce e vinacce in rapporto 1:1. Di seguito in tabella 3.18 sono riassunti i risultati.

Tabella 20 TPC mix biomasse

Campioni	TPC [mg/g_{drybase}]	D.S. [%]
Mix liofilizzati	145,21	22,64
Mix essiccati	150,83	6,64
Mix tal quali	147,04	22,30

Questa prova restituisce i risultati migliori, è come se le fecce e le vinacce interagissero tra loro garantendo un'estrazione migliore. Ad oggi in letteratura non sono presenti articoli che attestino che questa nostra ipotesi sia giusta, saranno necessari ulteriori studi per confermare l'accuratezza di questi risultati.

3.3.3 Estrazione con ultrasuoni

Facendo riferimento all'equazione 2.2 mediante una regressione lineare otteniamo la retta di taratura in tabella 8. Nella tabella 21 sono raccolti i valori medi dei dati sperimentali riferiti alle estrazioni con ultrasuoni, mentre nella tabella 22 sono raccolti i dati ricavati dalla letteratura.

Tabella 21 TPC medi per estrazione con Ultrasuoni

Campione	Temperatura	DF	mg/g_{SAMPLE}	D.S.
Vinacce	25°C	100	17,0665	3,7062
Vinacce	90°C	100	53,7122	2,1178
Fecce	25°C	100	26,1512	4,7116
Fecce	90°C	100	39,4180	3,5658

Tabella 22 TPC per estrazioni con Ultrasuoni in letteratura

Campione	Temperatura [°C]	Potenza [W]	mg/g_{SAMPLE}	Ref.
Fecce Caberet Sauvignon	30	240	119,923	[44]
Fecce Caberet Sauvignon	70	240	109,923	[44]
Fecce Caberet Sauvignon	30	400	115,308	[44]
Fecce Caberet Sauvignon	70	400	119,154	[44]

Dal confronto tra le due tabelle appare evidente che i dati sperimentali non siano positivi come quelli trovati in letteratura. Le differenze operative più importanti tra i due casi sono le diverse temperature di estrazione e le diverse potenze. I vantaggi degli ultrasuoni dovrebbero essere una resa maggiore accostata ad un minor uso di solvente e una riduzione di tempi di estrazione e di temperature [45]. Ciò non avviene nel nostro caso probabilmente poiché la generazione di calore durante l'estrazione influisce sulla stabilità dei polifenoli riducendo la resa estrattiva. L'efficienza, infatti, è legata alla frequenza e alla potenza degli ultrasuoni [45]. Nel nostro caso lo strumento a disposizione nel laboratorio non permette di modificare le potenze che sono molto elevate, circa 700 W. Uno studio relativo all'estrazione di polifenoli da scarti di mela conferma le affermazioni appena citate. L'attività antiossidante dei polifenoli della mela può essere danneggiata dagli ultrasuoni poiché l'effetto della cavitazione degli ultrasuoni ad alte temperature e ad alte potenze sono responsabili dell'ossidazione dei polifenoli [46]. Anche secondo l'articolo [47] un aumento della potenza può portare al collasso energetico delle cavità che si sono formate in seguito alle onde soniche con conseguente aumento della disintegrazione del materiale, turbolenza interfacciale, dissipazione e diffusione di energia

3.4 Cinetica di estrazione

Ricavata la retta di taratura (tabella 7) dalla regressione lineare dei dati ottenuti dalla lettura delle soluzioni standard di acido gallico, si procede con il calcolo della concentrazione di polifenoli utilizzando la formula (2.4). Si linearizzano i dati sperimentali mediante la formula (2.6) e successivamente si procede con la regressione lineare in modo tale da ottenere le costanti di Peleg K_1 e K_2 .

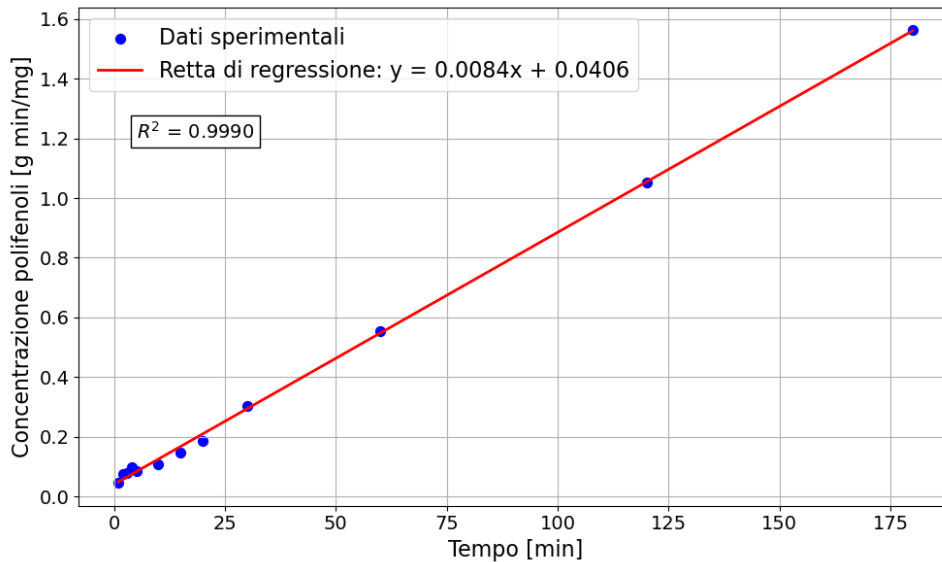


Figura 13 Regressione lineare dei dati riferiti alle vinacce

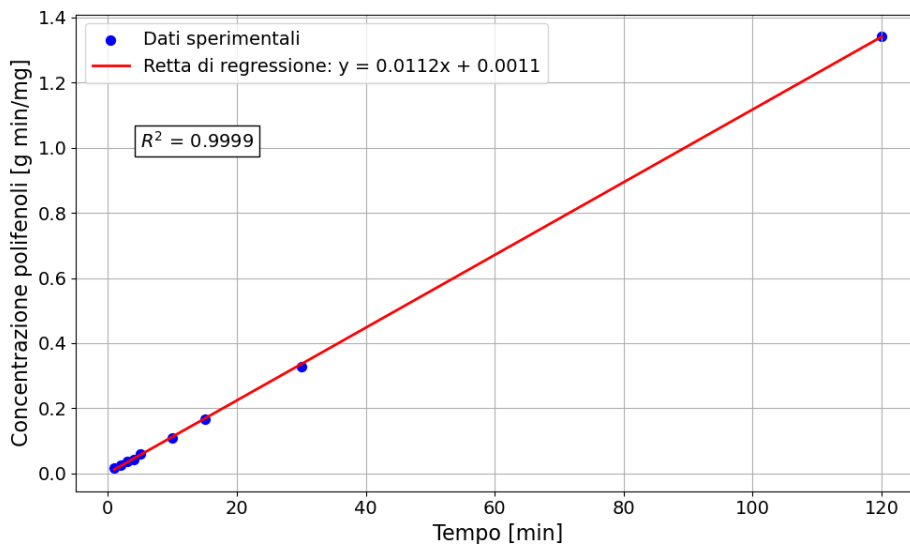


Figura 14 Regressione lineare dei dati riferiti alle fecce

Le figure 13 e 14 rappresentano le regressioni lineari dei dati riferiti alle due diverse biomasse di partenza. Nelle tabelle 23 e 24 sono riportati i vari parametri che costituiscono il modello di

Peleg corrispettivamente prima per vinacce e poi per fecce. Nelle figure 15 e 16 sono riportate le curve del modello ottenute.

Tabella 23 Parametri di Peleg per vinacce

Parametro	Valore	Unità di misura
K ₁	0,0460	min*g/mg
K ₂	0,0084	g/mg
B ₀	21,7391	mg/g*min
C _∞	119,0476	mg/g
C ₀	0,0000	mg/g
R ²	0,9990	[-]

Tabella 24 Parametri di Peleg per fecce

Parametro	Valore	Unità di misura
K ₁	0,0011	min*g/mg
K ₂	0,0112	g/mg
B ₀	909,0909	mg/g*min
C _∞	82,286	mg/g
C ₀	0,0000	mg/g
R ²	0,9999	[-]

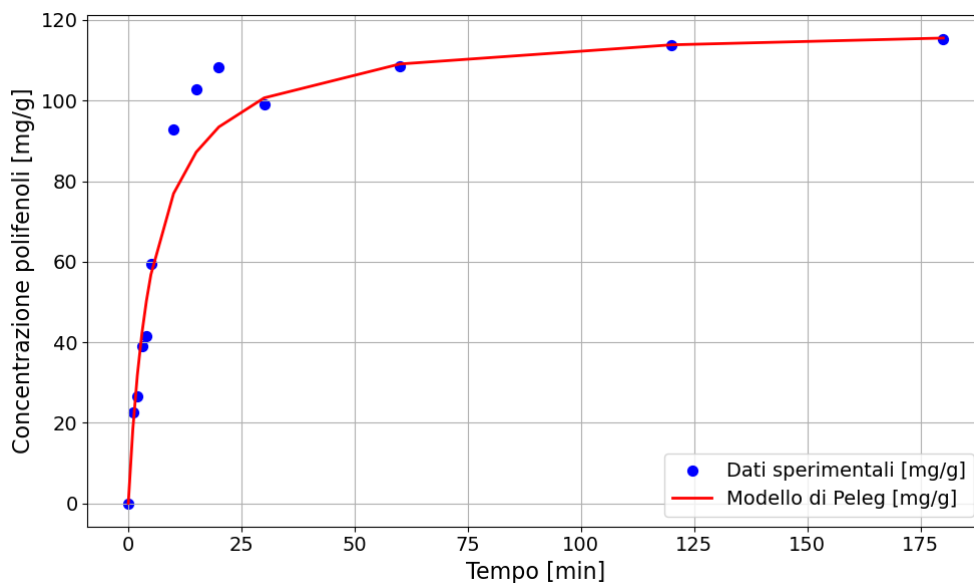


Figura 15 Curve del Modello di Peleg per Vinacce

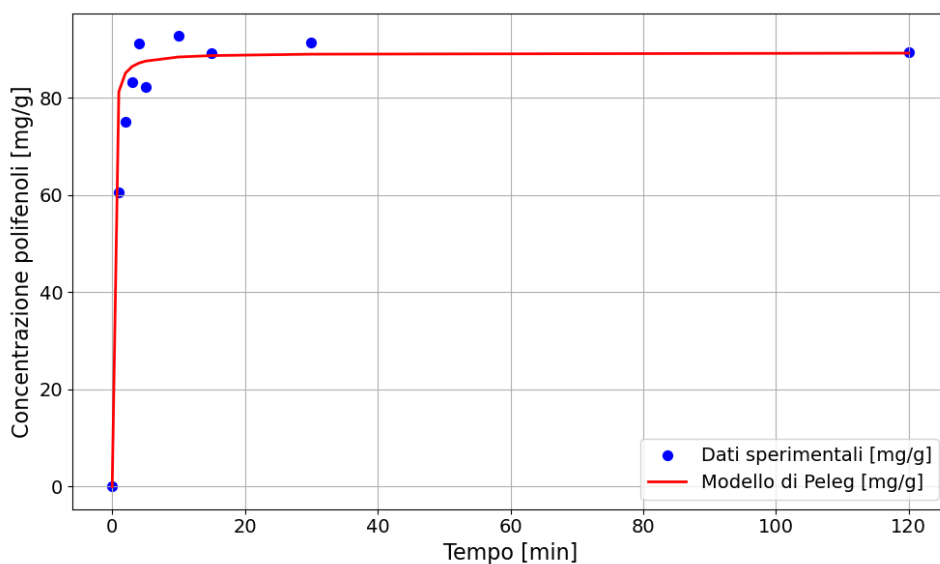


Figura 16 Curve del modello di Peleg per Fecce

Dalle figure dei due modelli è possibile notare che si raggiunge lo stazionario in tempi abbastanza brevi: 15 minuti per le vinacce e 5 minuti per le fecce. Non sono necessari tempi molto lunghi per ottenere le rese massime di estrazione, ciò avrà un impatto positivo anche per i costi di gestione di un impianto. Il tempo di estrazione scelto per l'analisi economica è di 30 minuti, quindi superiore a quelli ottenuti dalle cinetiche. Si sceglie di lavorare in questo modo in maniera che tutta la biomassa raggiunga la concentrazione di polifenoli che si ha all'asintoto.

3.5 Analisi economica

Il primo passo per poter svolgere un'analisi economica dell'impianto è costruire il suo *Process Flow Diagram* (PFD). Partendo dal processo convenzionale descritto nell'articolo [48] si possono definire le tipologie di apparecchiature necessarie per far avvenire l'estrazione su scala industriale. L'impianto di riferimento ha una produttività annua di 1000 t/anno per 330 giorni lavorativi. Partendo dal PFD della figura 17 possiamo scomporre il nostro processo in tre sottogruppi: pretrattamenti, estrazione, processi di purificazione e recupero post-estrazione.

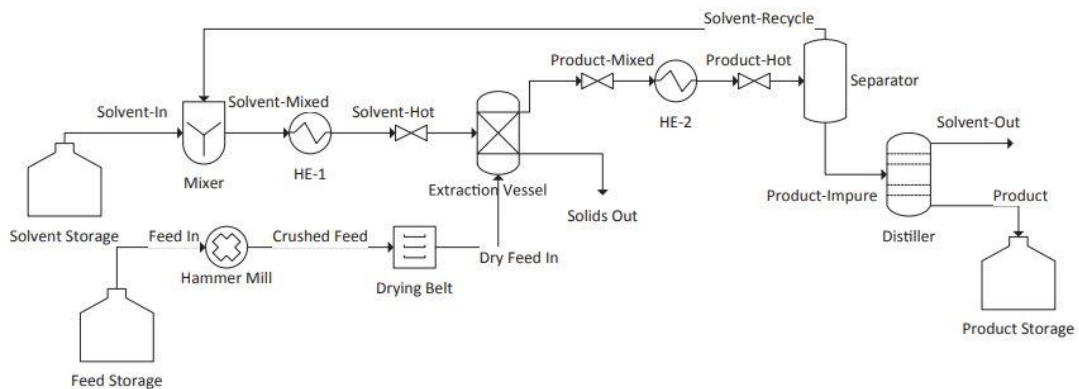


Figura 17 PFD impianto convenzionale [32]

La sezione di pretrattamento comprende un tritatore ed un essiccatore, la sezione di estrazione è costituita da un reattore alimentato da una portata di biomassa, già pretrattata, e una portata di solvente. La sezione di recupero del solvente è costituita da un decantatore mentre per la purificazione dei prodotti viene utilizzata una colonna di distillazione. Obiettivo della colonna è di rimuovere il solvente rimasto nei prodotti. Questo tipo di operazione viene fatta poiché i polifenoli che vengono utilizzati per l'industria alimentare e cosmetica devono essere sicuri e non tossici, di fatto l'etanolo viene trattato come un contaminante che deve essere eliminato[48].

Apportando alcune modifiche all'impianto in figura 17 è possibile definire il PFD di un impianto di estrazione di polifenoli mediante il NaDES vedi figura 18.

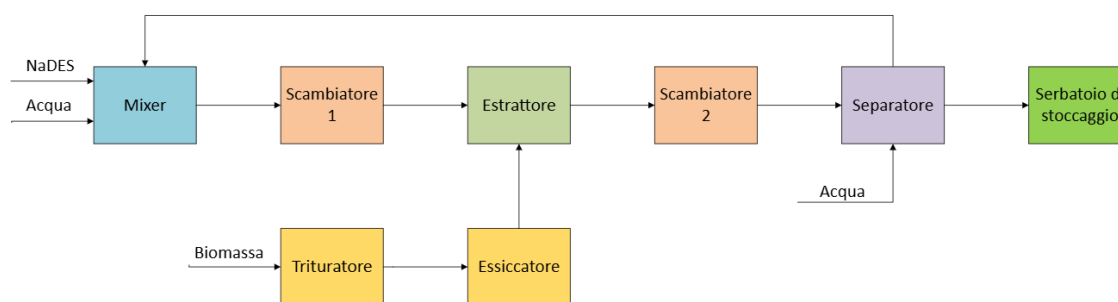


Figura 18 PFD Impianto di estrazione con NaDES

La sezione di pretrattamenti è analoga al caso convenzionale con unica differenza che la nostra biomassa di partenza è vinaccia di barbera con alle condizioni definite nel paragrafo 3.2.1. Il nuovo impianto è stato progettato per una produttività di 1000 t/anno per 330 giorni lavorativi per 10560 cicli/anno e umidità al 65%. La sezione di recupero del solvente è diversa dal caso convenzionale in quanto qui non c'è più un decantatore ma un serbatoio in cui avviene il recupero del solvente mediante aggiunta di un antisolvente. L'antisolvente scelto per far avvenire la separazione è acqua che ci garantisce un recupero del 84% in accordo alla review [49]. Per poter calcolare la portata di solvente, che è necessaria per soddisfare il target, è necessario conoscere il numero di cicli che l'impianto compie, in quanto ogni cinque cicli di lavoro il solvente va rigenerato se si vuole mantenere la stessa efficienza di separazione [49]. In questo impianto la sezione di purificazione mediante distillatore può essere eliminata in quanto uno dei vantaggi dell'uso del NaDES è proprio quello di essere un solvente sicuro e non tossico che non deve essere necessariamente separato dagli estratti [50]. In letteratura è comunque possibile trovare tecnologie innovative che permettono di purificare ulteriormente gli estratti in maniera tale da ottenere una separazione selettiva dei polifenoli desiderati. Le tecnologie che sono applicabili per questa separazione sono membrane e resine di adsorbimento; tuttavia, non sono ancora presenti casi di impianti pilota che usano questa tecnologia dai quali poter prendere dati per un'analisi economica [51].

Le rese estrattive dell'impianto sono quelle presenti in tabella 13 ovvero di 138,8 mg/g_{drybase} per le vinacce e 130,3 mg/g_{drybase} per le fecce. I due scambiatori presenti in figura hanno come compito quello di portare la miscela prima alla temperatura di estrazione e poi di recupero del solvente.

3.5.1 Calcolo dei costi capitali

I calcoli sono stati fatti seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.6.2. Dalla ricerca in letteratura sono stati trovati i prezzi delle varie apparecchiature, che poi mediante la formula 2.9 sono stati adattati alle performance del nuovo impianto. Di seguito la tabella con i dati del nuovo impianto.

Tabella 25 Costi capitali dell'impianto

Scenrio NaDES				Senario di riferimento
Apparecchiatura	Caratteristica	Ref.	Costo [\$]	Costo [\$]
Serbatoio di stoccaggio	388 t/anno	[32]	10254	22500
Mixer	10 min, 89968 kWh/anno	[36]	502962	86200
Scambiatore 1	Scambiatore di calore, T=90°C	[36]	17504	3000
Estrattore	Estrattore, 30 min, T=90°C	[36]	532561	86200
Scambiatore 2	Scambiatore di calore, T=100°C	[36]	18535	3000
Separatore	Separatore, T=100°C, 6h	[36]	976424	87000
Trituratore	Trituratore, 2100 rpm, 5min	[52]	18453	13500
Essiccatore	Essiccatore, T=80°C, 2h	[36]	76383	27300

Questa tabella deve essere ulteriormente modificata poiché i prezzi fanno riferimento al 2016, dunque è necessario applicare la formula 2.11 per poter ottenere i prezzi riferiti all'azione inflattiva dell'annualità corrente. Nella tabella 25 sono riportati i dati utilizzati per applicare la formula 2.11, mentre nella tabella 27 sono riportati i costi capitali finali dell'impianto.

Tabella 26 CEPCI di riferimento

CEPCI 2023	797,9	[53]
CEPCI 2016	541,7	[31]

Tabella 27 FCI impianto

Apparecchiatura	Prezzo [€]	Percentuale sul Totale [%]
Serbatoio di stoccaggio	15103,7	0,48
Mixer	740838,9	23,36
Scambiatore 1	25783,3	0,81
Estrattore	784439,4	24,73
Scambiatore 2	27300,7	0,86
Separatore	1438228,7	45,35
Trituratore	27180,1	0,86
Essiccatore	112509,4	3,55
TOTALE	3171384,2	[-]

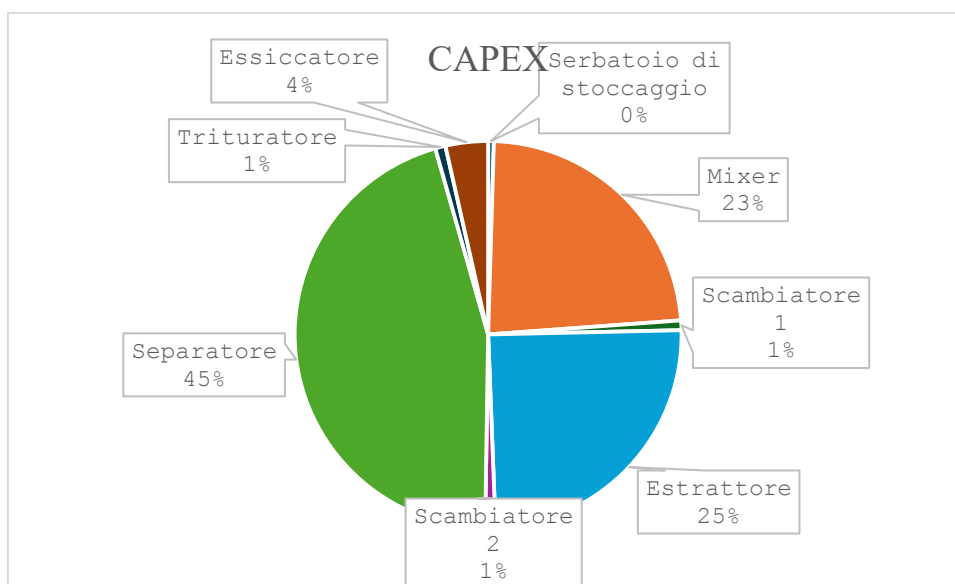


Figura 19 Rappresentazione grafica degli FCI

La figura 19 restituisce le stesse informazioni della tabella 27 ma in formato grafico in maniera tale che è possibile capire visivamente quali siano le unità più impattanti dal punto di vista dei costi capitali. Le apparecchiature più costose risultano essere in ordine: il separatore seguito dall'estrattore e dal mixer. Questo risultato è coerente con il principio di funzionamento dell'impianto in quanto i prezzi maggiori sono associati alle apparecchiature che trattano portate più elevate e per tempi caratteristici più lunghi. Il totale dei costi capitali associati ad estrazione con NaDES è di 3171384,2 \$, mentre il costo capitale riferito al processo convenzionale è di 3410000 \$ [48]. I due impianti hanno dei prezzi confrontabili sebbene l'impianto con NaDES abbia un costo leggermente inferiore. Questo risultato era prevedibile in quanto grazie all'uso del NaDES si può fare a meno dell'unità di purificazione, costituita dal distillatore, ed inoltre il nuovo impianto ha a che fare con portate leggermente inferiori in quanto la biomassa di partenza ha un contenuto di umidità maggiore, che perde nella sezione di pretrattamento.

3.5.2 Calcoli Costi Operativi

Sulla base di quanto descritto nel capitolo 2.6.3 si procede con il calcolo dei costi operativi.

Tabella 28 Calcolo CUT

Apparecchiature	Elettricità [kWh/y]	Vapore di bassa pressione [t/y]	Ref.	Cost [\$]	%
Mixer	89968,46	[-]	[36]	7827,26	0,55
HE-1	[-]	17837,68	[36]	214052,13	15,11
Extraction Vessel	1089600	[-]	[48]	94795,2	6,69
HE-2	[-]	19621,44	[36]	235457,34	16,62
Separator	6638801,222	[-]	[36]	577575,71	40,78
Hammer mill	1160000	[-]	[48]	100920	7,12
Drying belt	2136000	[-]	[48]	185832	13,12
CUT		[-]		1416459,63	[-]

Le portate di *utilities* necessarie al nuovo impianto sono state calcolate mediante bilanci di energia e materia. Mentre dai riferimenti presenti in tabella 25 sono state prese le caratteristiche delle apparecchiature necessarie per il calcolo dei consumi. Il valore complessivo del CUT è di 1416459,63\$ un valore molto più contenuto se confrontato con il caso convenzionale che ammonta a 2702000\$ [48]. I prezzi relativi ai pretrattamenti sono analoghi mentre i prezzi

relativi alla sezione di estrazione sono molto più contenuti. Il costo maggiore è relativo al consumo energetico del separatore, l'apparecchiatura che lavora per tempi più lunghi. La riduzione dei costi è sicuramente dovuta al ridimensionamento dell'impianto, infatti le portate trattate sono minori.

Tabella 29 Valori di COL e CWT

Indice di costo	[\$]	Ref.
CWT	0	[48]
COL	1210000	[-]

Per il calcolo del COL è stata applicata la formula 2.12 per ricavare il numero di dipendenti necessari che risulta essere 12. Successivamente si moltiplica il numero di dipendenti per lo stipendio medio annuo degli operai e si ottiene così il COL totale.

Per il calcolo del CWT si assume che questo sia pari a zero siccome gli scarti dell'impianto non risultano essere tossici [48]. Questi due indici di costo risultano essere analoghi rispetto al caso convenzionale.

Tabella 30 Costi delle materie prime CRM

Materie prime	t/y	\$/kg	\$/y	Ref.
Biomassa	8000	0	0	[48]
NaDES	4442,5	2	8884920	[54]
Acqua	66500	0,00053	35245	[31]
CRM			8920165	

Il CRM è l'indice di costo che più si discosta dal caso convenzionale in quanto il prezzo del NaDES risulta essere 5 volte maggiore rispetto ai solventi convenzionali[54]

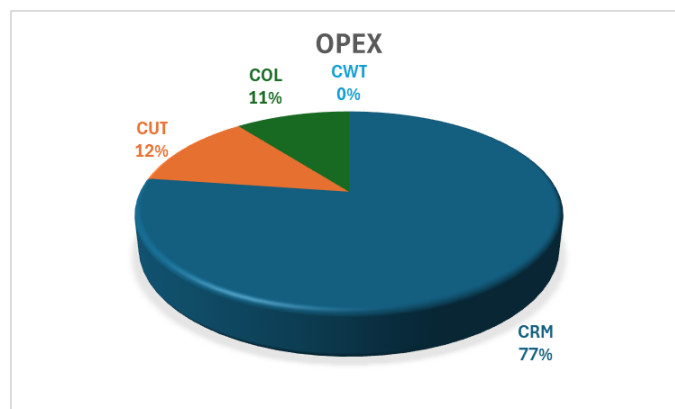


Figura 20 Diagramma costi operativi

Il CRM ha un valore di 8920165 \$ e costituisce il 77% dei costi operativi totali. Quasi la totalità di questo dato deve essere attribuita al prezzo del NaDES, sarà infatti quest'ultimo l'indice economico che più influenzerà il prezzo di vendita dei polifenoli.

3.5.3 Analisi prezzo minimo di vendita

In questo paragrafo si esegue un'analisi di sensitività sul prezzo di vendita dei polifenoli. L'obiettivo è quello di definire il *minum selling price (MSP)*, se questo dato è competitivo con i prezzi di mercato è possibile affermare che il processo è fattibile. Ad oggi il prezzo di vendita dei polifenoli è di circa 50 \$/kg per processi convenzionali [48], mentre per i processi che sfruttano una biomassa di scarto, varia da 10\$/kg a 100 \$/kg a seconda della purezza del prodotto [55]. Per ottenere questo dato si sfrutta il *cumulative discounted cash flow* definito al paragrafo 2.6.5. La tabella 31 riassume tutte le assunzioni fatte per poter costruire il diagramma.

Tabella 31 Dati per analisi economica

Assunzioni economiche		Ref.
<i>Internal rate of return</i>	20%	[56]
<i>Total income tax rate</i>	30%	[56]
<i>Vita dell'impianto</i>	20 anni	[56]
<i>Periodo di deprezzamento</i>	7 anni	[55]
<i>Periodo di costruzione</i>	3 anni	[55]
<i>Ore operative</i>	7920 h	[48]
<i>Tasso di interesse</i>	10%	[56]

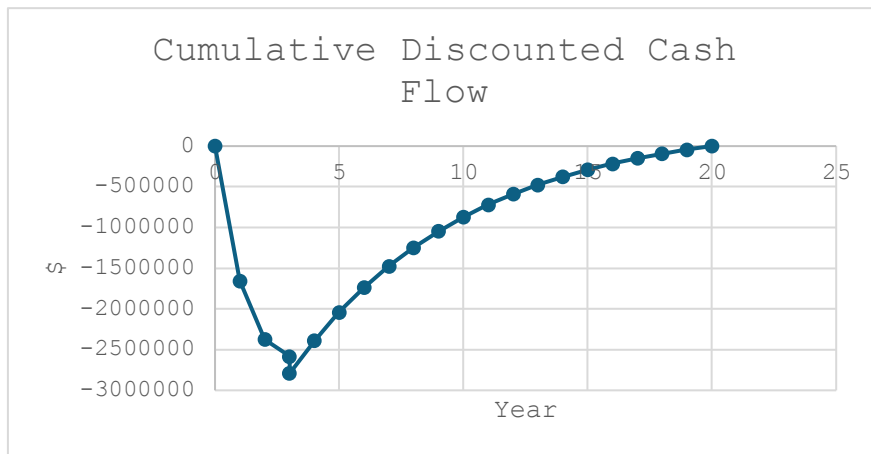


Figura 21 CDCF per Vinacce

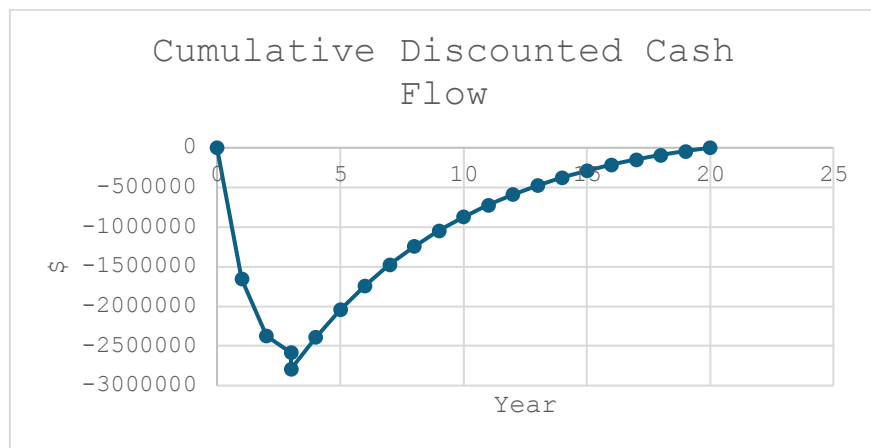


Figura 22 CDCF per Fecce

Nella tabella 32 sono raccolti i risultati dell'analisi economica. Entrambi gli scarti hanno un prezzo minimo di vendita competitivo con i prezzi di mercato. Se confrontiamo i prezzi ottenuti dall'analisi con quelli trovati in letteratura possiamo affermare che i NaDES sono sicuramente un'alternativa auspicabile. Il prezzo di vendita riferito ad estrazione di polifenoli da vinacce di vino con solventi convenzionali trovato in letteratura è di 63,20 \$/kg[32].

È logico pensare che gran parte dei risultati positivi sono dovuti alle notevoli rese estrattive ottenute, ma per essersene ragionevolmente sicuri sono state fatte delle analisi di *sensitività* su come varia il prezzo al variare di tale parametro.

Tabella 32 MSP analisi economica

Tipologia di scarti	MSP [\$]
Vinacce	45,09
Fecce	48,03

3.5.4 Variazioni del MSP

L'analisi economica prosegue con alcune *analisi di sensitività* del MSP. A parità di variazione percentuale dei diversi indici di costo si vuole capire quale di questi ultimi sia il dato che influenza maggiormente il prezzo dei polifenoli. I dati di questa analisi sono reperibili in Appendice.

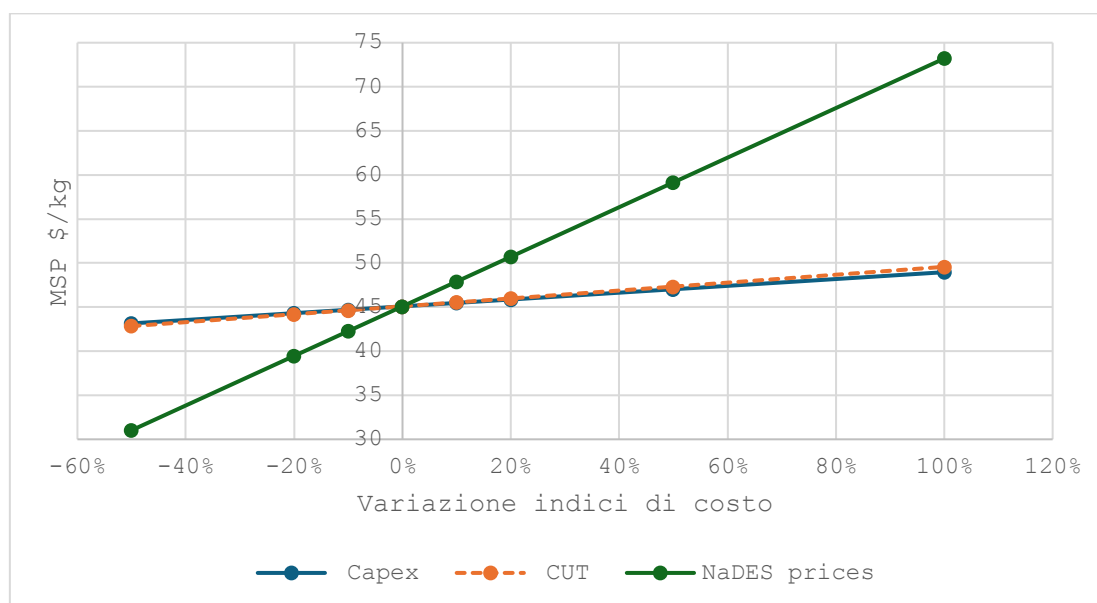


Figura 23 Effetto variazione MSP al variare di FCI, CUT e prezzo NaDES per Vinacce

Nella figura 23 si fa un confronto tra le variazioni degli indici di prezzo che hanno restituito una variazione lineare. Risulta evidente come la variazione del prezzo del NaDES sia il fattore che maggiormente influenza il MSP, seguito dalla variazione del CUT e infine dal Capex. La differenza tra variazione di CUT e Capex non è evidente.

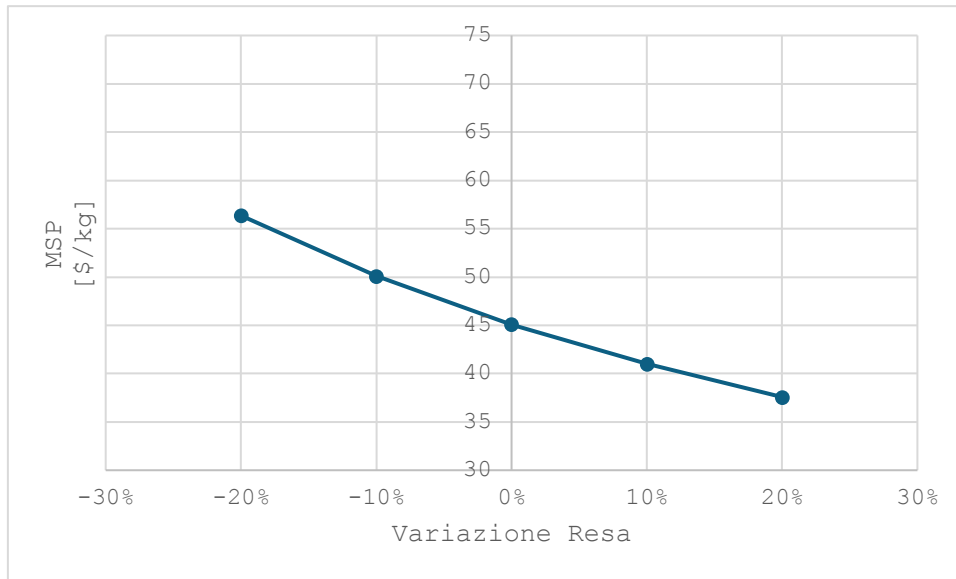


Figura 24 Effetto variazione MSP variando la resa, caso Vinacce

La figura 24 restituisce l'effetto della variazione della resa estrattiva. Questo andamento non è come i precedenti. Questa figura restituisce un andamento decrescente poiché aumentando le rese estrattive è ragionevole constatare che il *MSP* tenda a decrescere. Di seguito sono stati riportati gli andamenti riferiti alle fecce e dai quali è possibile ricavare le stesse osservazioni. I parametri più importanti, anche qui, risultano essere prezzo dei NaDES e variazioni rese estrattive.

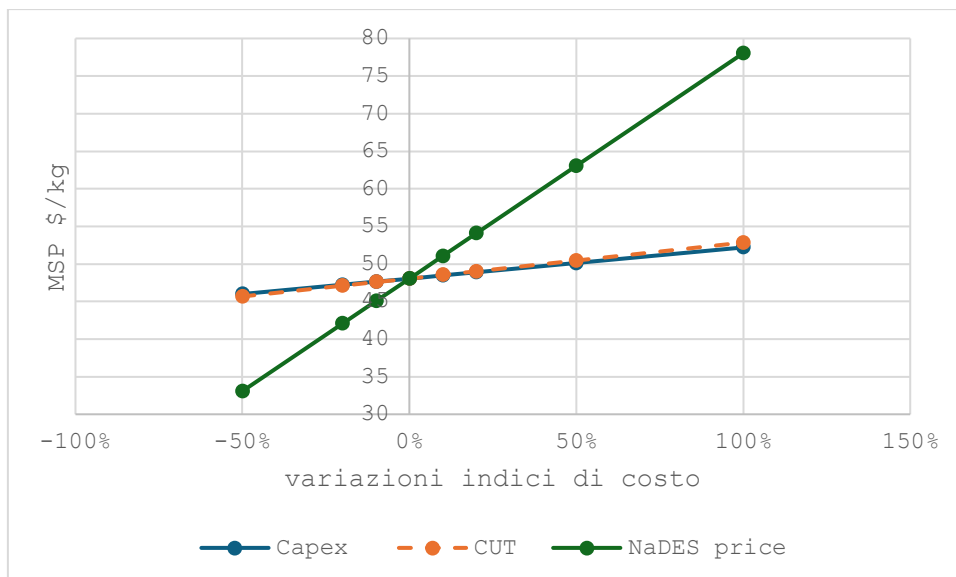


Figura 25 Effetto variazione MSP al variare di FCI, CUT, prezzo del NaDES caso fecce

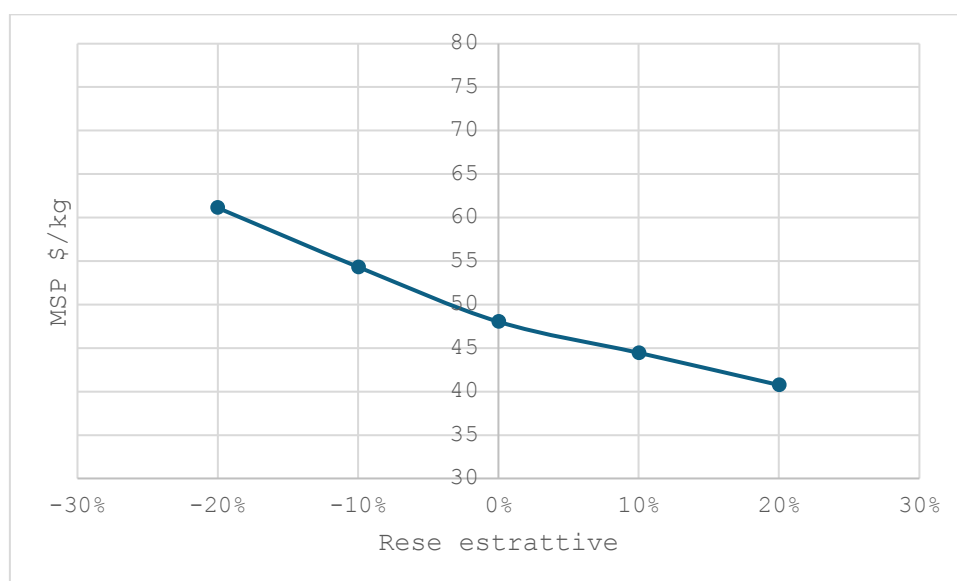


Figura 26 Effeto variazione MSP al variare della resa, caso Fecce

Volendo fare un confronto con gli impianti che usano etanolo il fattore che maggiormente influenza il loro prezzo risulta essere il CUT, costituito principalmente dalla spesa per l'energia elettrica [32]. Questa analisi risulta molto utile poiché identifica gli indici di costo che devono essere ottimizzati.

3.5.5 Variazione del MSP variando il prezzo della biomassa

Fino a questo momento abbiamo assunto il prezzo della biomassa pari a zero ma non sempre questa assunzione è vera come per [34] e [36]. Ci sono casi in cui la biomassa va pagata ed in quel caso bisogna capire come questo dato influenza il MSP. Di seguito sono stati riportati i risultati in tabella 33.

Tabella 33 Variazione MSP pagando la biomassa

Tipologia Biomassa	Prezzo biomassa [\$/ton]	Ref.	MSP [\$/kg]
Vinacce	32	[34]	45,90
Fecce	10	[36]	48,34

La variazione del prezzo non risulta essere significativamente diversa rispetto a quanto riportato in tabella 32. A questo punto si potrebbe pensare di fare un'altra simulazione in cui si assume che la società venga pagata per trattare la biomassa, ma alla luce di quanto appena fatto è sensato pensare che la situazione potrebbe migliorare ma di poco.

Conclusioni

I polifenoli risultano essere una classe di antiossidanti molto utilizzati nell'industria farmaceutica ed alimentare. Trovare un metodo di estrazione "green" può rappresentare un passo importante verso lo sviluppo di tecnologie più sostenibili e meno impattanti. Valorizzando gli scarti della filiera agroalimentare, focalizzandoci sul settore vitivinicolo, è possibile riuscire ad ottenere dei polifenoli più sicuri e con rese maggiori. Sono diverse le tecnologie che possono essere applicate per le estrazioni tra queste vi è l'utilizzo di NaDES. Volendo fare una valutazione tecnico-economica dell'impianto, si inizia andando a confrontare diversi pretrattamenti che la biomassa di partenza (fecce e vinacce) può subire. Dalle prove sperimentali i pretrattamenti valutati quali, liofilizzazione ed essiccazione in stufa, hanno restituito risultati simili tra loro e simili a loro volta alla condizione di biomassa tal quale. Mediante il test ANOVA e di Tuckey al 95% di sensibilità si fa un confronto delle medie delle rese estrattive e da questo confronto risulta che esse risultano essere analoghe. A questo punto i pretrattamenti hanno le medesime rese e non è possibile definire un pretrattamento migliore di un altro dal punto di vista tecnologico. La scelta del pretrattamento sarà una scelta gestionale, in quanto c'è la necessità di garantire un flusso in ingresso sempre costante ed il più possibile omogeneo. Con questo obiettivo si è deciso di optare per l'essiccazione in stufa che restituisce rese pari a $138,8 \text{ mg/g}_{\text{SAMPLE}}$ per le vinacce e $130,2 \text{ mg/g}_{\text{SAMPLE}}$ per le fecce. Grazie a questa scelta è stato possibile fare un paragone con l'estrazione con solventi convenzionali nell'analisi economica. Alla luce di questi risultati è possibile definire il PFD dell'impianto con NaDES. L'impianto è composto in tre parti: pretrattamento, essiccazione e purificazione con recupero di solvente. Dal confronto con solvente convenzionale le prime due sezioni risultano essere analoghe a parità di biomassa in ingresso supposta, mentre la sezione di purificazione risulta essere differente. Uno dei vantaggi dei NaDES è la loro non tossicità, per questo motivo per utilizzare il mix di polifenoli non è necessario separarlo completamente. Ne consegue che non c'è più la necessità di avere una colonna di distillazione per rimuoverlo dai prodotti. Questa nuova configurazione dell'impianto ha un effetto sui costi Capitali che risultano essere ridotti del 7%. Il decantatore che si occupava del recupero di solvente convenzionale viene sostituito da un separatore batch che separa mediante l'aggiunta di un anti-solvente quale acqua. Procedendo con l'analisi dei costi Operativi, i due impianti a confronto risultano essere molto diversi. Mentre nel caso di solventi convenzionali il CUT risulta essere l'aliquota di costo più limitante per i NaDES l'indice più limitante è il CRM, ovvero il costo delle materie prime. IL prezzo del NaDES è superiore di cinque volte il prezzo dell'etanolo e questo fa sì che il CRM

sia molto maggiore. Infatti, gli OPEX risultano essere maggiore del 118%. A questo punto per poter definire un processo economicamente sostenibile si valuta il *Minimum Selling Price* (MSP), ovvero il minimo prezzo di vendita che ci garantisce zero perdite e zero guadagni alla fine della vita dell'impianto. Questa analisi restituisce un risultato positivo, i prezzi relativi al mix di polifenoli sono 45 \$/kg per vinacce e 48\$/kg per fecce, prezzi compatibili con il mercato. È stata così dimostrata la fattibilità economica dell'impianto, grazie alle rese elevate si riesce a trascurare l'elevato prezzo dei NaDES. In questa tesi è stata attuata un'analisi Study Estimate, con un livello di dettaglio ridotto rispetto ad un'analisi economica completa; perciò, basandosi sui risultati incoraggianti, studi futuri potrebbero approfondire l'analisi economica ad un livello di dettaglio successivo. Come ultima analisi sono state fatte delle analisi di sensibilità al MSP, per poter definire gli indici di costo che maggiormente influenzano il prezzo di vendita. Gli indici maggiormente influenti risultano essere il prezzo dei NaDES e le rese estrattive.

In conclusione, un impianto di estrazione di polifenoli con tecnologia NaDES risulta essere fattibile sia tecnologicamente che economicamente. Sarebbe interessante fare la medesima analisi con tecnologie più innovative combinate con NaDES, con l'obiettivo di ridurre la quantità di solvente da utilizzare e ridurre anche i prezzi di gestione legati al loro elevato prezzo di vendita.

APPENDICE

Tabella 4.1- Risultati contenuto di umidità

Campione	%Umidità dopo 2h	%Umidità dopo 24h
Fecce 1	69,45	70,14
Fecce 2	69,24	70,21
Fecce 3	70,86	71,85
Vinaccia 1	63,33	64,08
Vinaccia 2	64,03	66,30
Vinaccia 3	64,04	65,54

Tabella 4.2 Risultati determinazione del contenuto di polifenoli totali con solvente convenzionale

Campione	Peso campione [g]	Assorbanza [Abs]	DF	w [mg_{AGE}/g_{BS}]
Fecce essiccate 1	0,114	0,394	10	66,62
Fecce essiccate 2	0,110	0,435	10	75,66
Fecce essiccate 3	0,112	0,425	10	72,81
Fecce liofilizzate 1	0,122	0,432	10	68,06
Fecce liofilizzate 2	0,117	0,404	10	66,71
Fecce liofilizzate 3	0,127	0,465	10	69,98
Vinacce liofilizzate 1	0,115	0,570	4	37,65

Vinacce liofilizzate 2	0,112	0,553	4	37,41
Vinacce liofilizzate 3	0,122	0,479	4	30,00
Vinacce essiccate 1	0,116	0,411	4	27,31
Vinacce essiccate 3	0,111	0,420	4	29,22

Tabella 4.3 -Cinetica di estrazione vinacce

Tempo [min]	Prova	Peso campione [g]	Peso Nades [g]	DF	Assorbanza [Abs]	w [mg _{AGE} /g _{BS}]
1	A	0,2524	1,2712	100	0,059	22,5833
	B	0,2514	1,2930	100	0,055	21,8661
	C	0,2569	1,2599	100	0,059	23,0610
2	A	0,2565	1,2834	100	0,079	26,7195
	B	0,2517	1,3902	100	0,072	27,7156
	C	0,2545	1,2935	100	0,071	25,0433
3	A	0,2600	1,2755	100	0,141	40,3943
	B	0,2577	1,2680	100	0,122	37,7868
4	A	0,2539	1,2953	200	0,053	41,9181
	B	0,2520	1,2707	200	0,050	40,8480
5	A	0,2735	1,2579	200	0,089	53,8898
	B	0,2528	1,3040	200	0,099	65,0693
10	A	0,2638	1,2629	200	0,180	95,7983
	B	0,2555	1,2838	200	0,158	89,7873
15	A	0,2553	1,2632	200	0,205	110,7637
	B	0,2545	1,2839	200	0,179	102,5022

	C	0,2564	1,2691	200	0,171	95,0993
20	A	0,2650	1,2727	200	0,196	102,2093
	B	0,2525	1,2513	200	0,196	106,5642
	C	0,2787	1,2975	200	0,236	116,4540
30	A	0,2538	1,2722	200	0,161	91,2303
	B	0,2558	1,2630	200	0,190	103,4486
	C	0,2617	1,3053	200	0,189	102,1644
60	A	0,2503	1,2511	200	0,198	108,8026
	B	0,2519	1,2757	200	0,197	108,1629
120	A	0,2542	1,2559	200	0,178	115,1201
	B	0,2505	1,2561	200	0,198	112,6532
180	A	0,2503	1,2697	200	0,214	117,7443
	B	0,2577	1,2618	200	0,212	112,6568

Tabella 4.4-Cinetica di estrazione fecce

Tempo [min]	Prova	Peso campione [g]	Peso Nades	DF	Assorbanza [Abs]	w [mg_{AGE}/g_{BS}]
1	A	0,2535	1,2951	100	0,213	58,2072
	B	0,2634	1,2647	100	0,248	63,0326
2	A	0,2786	1,2842	100	0,264	64,6335
	B	0,2509	1,5039	100	0,293	84,3169
	C	0,2603	1,2716	100	0,305	76,4594
3	A	0,2576	1,2956	100	0,316	81,2809
	B	0,2542	1,3372	100	0,324	85,2807
4	A	0,2640	1,2531	100	0,408	97,4931
	B	0,2706	1,2687	100	0,358	84,7356
5	A	0,2550	1,4122	100	0,342	91,0680
	B	0,2515	1,2776	100	0,304	81,7818
	C	0,2592	1,2777	100	0,284	73,6304
10	A	0,2622	1,2518	100	0,323	81,0979
	B	0,2647	1,3213	100	0,371	92,2432
	C	0,2560	1,3044	100	0,416	104,8507

15	A	0,2565	1,2646	100	0,362	90,9463
	B	0,2770	1,3124	100	0,374	87,6319
30	A	0,2617	1,2958	200	0,163	93,3703
	B	0,2657	1,2853	200	0,142	81,4095
	C	0,2584	1,2677	200	0,182	99,5778
120	A	0,2803	1,2964	200	0,173	87,9905
	B	0,2534	1,2798	200	0,157	90,7407
180	A	0,2614	1,2973	200	0,143	82,2835
	B	0,2578	1,3135	200	0,143	82,8080

Tabella 4.5 Cumulative discounted Cash Flow per vinacce

Anno	Investment	D	FCI - D	Revenue	COMd	After tax CF	CCF	DCF	CDCF
0									0
1	- 190283 0,5		31713 84				- 19028 30,5	- 16546 35,2	- 1654635 ,2
2	- 951415 ,3		31713 84				- 28542 45,8	- 71940 6,6	- 2374041 ,8
3	- 317138 ,4		31713 84				- 31713 84,2	- 20852 3,7	- 2582565 ,5
3	- 317138 ,4		31713 84				- 34885 22,6	- 20852 3,7	- 2791089 ,2

4		15856 9,2	30128 15	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 27865 57,2	40135 1,0	- 2389738 ,2
5		15856 9,2	28542 46	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 20845 91,8	34900 0,9	- 2040737 ,3
6		15856 9,2	26956 77	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 13826 26,3	30347 9,0	- 1737258 ,3
7		15856 9,2	25371 07	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 68066 0,9	26389 4,8	- 1473363 ,5
8		15856 9,2	23785 38	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	21304, 5	22947 3,7	- 1243889 ,7
9		15856 9,2	22199 69	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	72326 9,9	19954 2,4	- 1044347 ,3
10		15856 9,2	20614 00	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	14252 35,3	17351 5,1	- 870832, 2
11		15856 9,2	19028 31	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	21272 00,7	15088 2,7	- 719949, 5
12		15856 9,2	17442 61	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	28291 66,2	13120 2,4	- 588747, 2
13		15856 9,2	15856 92	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	35311 31,6	11408 9,0	- 474658, 1
14		15856 9,2	14271 23	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	42330 97,0	99207, 8	- 375450, 3

15		15856 9,2	12685 54	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	49350 62,4	86267, 7	- 289182, 6
16		15856 9,2	11099 84	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	56370 27,8	75015, 4	- 214167, 3
17		15856 9,2	95141 5,3	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	63389 93,2	65230, 8	- 148936, 5
18		15856 9,2	79284 6	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	70409 58,7	56722, 4	-92214,1
19		15856 9,2	63427 6,8	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	77429 24,1	49323, 8	-42890,3
20		15856 9,2	47570 7,6	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	84448 89,5	42890, 3	0,0

Tabella 4.6 Cumulative discounted Cash Flow per fecce

Anno	Invest ment	D	FCI - D	Reven ue	COMd	After tax CF	CCF	DCF	CDCF
0									0
1	- 190283 0,5		31713 84				- 19028 30,5	- 16546 35,2	- 1654635 ,2
2	- 951415 ,3		31713 84				- 28542 45,8	- 71940 6,6	- 2374041 ,8
3	- 317138 ,4		31713 84				- 31713 84,2	- 20852 3,7	- 2582565 ,5

3	- 317138 ,4		31713 84				- 34885 22,6	- 20852 3,7	- 2791089 ,2
4		15856 9,2	30128 15	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 27865 57,2	40135 1,0	- 2389738 ,2
5		15856 9,2	28542 46	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 20845 91,8	34900 0,9	- 2040737 ,3
6		15856 9,2	26956 77	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 13826 26,3	30347 9,0	- 1737258 ,3
7		15856 9,2	25371 07	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	- 68066 0,9	26389 4,8	- 1473363 ,5
8		15856 9,2	23785 38	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	21304, 5	22947 3,7	- 1243889 ,7
9		15856 9,2	22199 69	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	72326 9,9	19954 2,4	- 1044347 ,3
10		15856 9,2	20614 00	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	14252 35,3	17351 5,1	- 870832, 2
11		15856 9,2	19028 31	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	21272 00,7	15088 2,7	- 719949, 5
12		15856 9,2	17442 61	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	28291 66,2	13120 2,4	- 588747, 2
13		15856 9,2	15856 92	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	35311 31,6	11408 9,0	- 474658, 1

14		15856 9,2	14271 23	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	42330 97,0	99207, 8	- 375450, 3
15		15856 9,2	12685 54	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	49350 62,4	86267, 7	- 289182, 6
16		15856 9,2	11099 84	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	56370 27,8	75015, 4	- 214167, 3
17		15856 9,2	95141 5,3	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	63389 93,2	65230, 8	- 148936, 5
18		15856 9,2	79284 6	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	70409 58,7	56722, 4	-92214,1
19		15856 9,2	63427 6,8	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	77429 24,1	49323, 8	-42890,3
20		15856 9,2	47570 7,6	17523 047	165881 97,4	70196 5,4	84448 89,5	42890, 3	0,0

Bibliografía

- [1] G. C. Peña-Portillo, S. M. Acuña-Nelson, and J. M. Bastías-Montes, “From Waste to Wealth: Exploring the Bioactive Potential of Wine By-Products—A Review,” Aug. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/antiox13080992.
- [2] R. Castro-Muñoz, J. Yáñez-Fernández, and V. Fíla, “Phenolic compounds recovered from agro-food by-products using membrane technologies: An overview,” Dec. 15, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.07.030.
- [3] K. Filippi *et al.*, “Integrated biorefinery development using winery waste streams for the production of bacterial cellulose, succinic acid and value-added fractions,” *Bioresour Technol*, vol. 343, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125989.
- [4] V. Sorrenti, I. Burò, V. Consoli, and L. Vanella, “Recent Advances in Health Benefits of Bioactive Compounds from Food Wastes and By-Products: Biochemical Aspects,” Feb. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/ijms24032019.
- [5] C. Da Porto, A. Natolino, and M. Scalet, “Improved Sustainability in Wine Industry Byproducts: A Scale-up and Economical Feasibility Study for High-Value Compounds Extraction Using Modified SC-CO₂,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 38, pp. 33845–33857, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c02631.
- [6] M. De Luca *et al.*, “Wine Lees as Source of Antioxidant Molecules: Green Extraction Procedure and Biological Activity,” *Antioxidants*, vol. 12, no. 3, Mar. 2023, doi: 10.3390/antiox12030622.
- [7] A. de A. Hübner *et al.*, “Technological Aspects and Potential Cutaneous Application of Wine Industry By-Products,” Aug. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/app13169068.
- [8] A. Vignesh, T. C. Amal, A. Sarvalingam, and K. Vasanth, “A review on the influence of nutraceuticals and functional foods on health,” Dec. 01, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.focha.2024.100749.
- [9] A. Silva *et al.*, “Phenolic compounds classification and their distribution in winemaking by-products,” Feb. 01, 2023, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s00217-022-04163-z.
- [10] I. C. Bocsan *et al.*, “Antioxidant and Anti-Inflammatory Actions of Polyphenols from Red and White Grape Pomace in Ischemic Heart Diseases,” Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/biomedicines10102337.
- [11] Y. Lang *et al.*, “Classification and antioxidant assays of polyphenols: a review,” Sep. 01, 2024, *Beijing Academy of Food Sciences*. doi: 10.1016/j.jfutfo.2023.07.002.
- [12] M. Pateiro, J. A. Gómez-Salazar, M. Jaime-Patlán, M. E. Sosa-Morales, and J. M. Lorenzo, “Plant extracts obtained with green solvents as natural antioxidants in fresh meat products,” Feb. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/antiox10020181.
- [13] K. Alirezalu, M. Pateiro, M. Yaghoubi, A. Alirezalu, S. H. Peighambardoust, and J. M. Lorenzo, “Phytochemical constituents, advanced extraction technologies and techno-functional properties of selected Mediterranean plants for use in meat products. A comprehensive review,” Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tifs.2020.04.010.
- [14] F. Al Khawli *et al.*, “Innovative green technologies of intensification for valorization of seafood and their by-products,” 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/md17120689.
- [15] H. Aktaş and M. A. Kurek, “Deep eutectic solvents for the extraction of polyphenols from food plants,” Jun. 30, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.foodchem.2024.138629.
- [16] A. S. Dheyab, M. F. A. Bakar, M. Alomar, S. F. Sabran, A. F. M. Hanafi, and A. Mohamad, “Deep eutectic solvents (DESS) as green extraction media of beneficial

- bioactive phytochemicals,” Oct. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/SEPARATIONS8100176.
- [17] M. A. Alam *et al.*, “Choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractants for the isolation of phenolic compounds from biomass,” Aug. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127445.
- [18] A. Mir-Cerdà *et al.*, “Recovery of phenolic compounds from wine lees using green processing: Identifying target molecules and assessing membrane ultrafiltration performance,” *Science of The Total Environment*, vol. 857, p. 159623, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.159623.
- [19] F. Hosseini and E. Nemati-Kande, “Quantum mechanical investigation of the choline chloride/carboxylic acid deep eutectic solvents,” *J Mol Liq*, vol. 412, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2024.125882.
- [20] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, and S. Fourmentin, “Basics and properties of deep eutectic solvents: a review,” Aug. 01, 2021, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s10311-021-01225-8.
- [21] A. N. Amenaghawon *et al.*, “A comprehensive review of recent advances in the applications and biosynthesis of oxalic acid from bio-derived substrates,” Jun. 15, 2024, *Academic Press Inc*. doi: 10.1016/j.envres.2024.118703.
- [22] G. Barjoveanu, O. A. Pătrăuțanu, C. Teodosiu, and I. Volf, “Life cycle assessment of polyphenols extraction processes from waste biomass,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-70587-w.
- [23] S. Ochoa, M. M. Durango-Zuleta, and J. Felipe Osorio-Tobón, “Techno-economic evaluation of the extraction of anthocyanins from purple yam (*Dioscorea alata*) using ultrasound-assisted extraction and conventional extraction processes,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 122, pp. 111–123, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.fbp.2020.04.007.
- [24] “l’anello forte.”, 2024, link: <https://lanelloforte.it/> [consultato il giorno 25 novembre]
- [25] Giacomo Issopo, “Estrazione di composti ad alto valore aggiunto da scarti del settore vitivinicolo”, Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino, 2023, Pipitone Giuseppe, Silvia Garofalo Fraterrigo, “Issopo_Tesi”.
- [26] “Choline Chloride.”, PUBCHEM, 2024, link:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Choline-chloride> [consultato il giorno 25 novembre]
- [27] “Oxalic Acid.”, PUBCHEM, 2024, link: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxalic-acid> [consultato il giorno 25 novembre]
- [28] R. Sharma and V. Kaul, “Estimation of anti-oxidant activity and quantification of specific phenols and flavonoids in *Asphodelus tenuifolius* Cavan. (Onion weed) using HPLC,” *Vegetos*, 2024, doi: 10.1007/s42535-023-00788-x.
- [29] E. Jara-Quijada *et al.*, “Polyphenol Extraction of Green Tea Through Pulsed Electric Field: Yield Improvement and Environmental Assessment,” *Food Bioproc Tech*, Sep. 2023, doi: 10.1007/s11947-023-03286-9.
- [30] H. Golshany, Q. Yu, and L. Fan, “Comparative extraction and antioxidant potential of bioactive compounds from *Fucus vesiculosus*: Kinetic modeling and UPLC-Q-TOF-MS phenolic profiling,” *Food Biosci*, vol. 57, p. 103575, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.FBIO.2024.103575.
- [31] J. A. S. D. B. W. B. W. Richard Turton, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, Inc., vol. Pearson Education. 2018.

- [32] R. Todd and S. Baroutian, “A techno-economic comparison of subcritical water, supercritical CO₂ and organic solvent extraction of bioactives from grape marc,” *J Clean Prod*, vol. 158, pp. 349–358, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.043.
- [33] G. Pipitone, G. Zoppi, R. Pirone, and S. Bensaid, “Sustainable aviation fuel production using in-situ hydrogen supply via aqueous phase reforming: A techno-economic and life-cycle greenhouse gas emissions assessment,” *J Clean Prod*, vol. 418, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.138141.
- [34] Q. Jin, S. F. O’Keefe, A. C. Stewart, A. P. Neilson, Y. T. Kim, and H. Huang, “Techno-economic analysis of a grape pomace biorefinery: Production of seed oil, polyphenols, and biochar,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 127, pp. 139–151, May 2021, doi: 10.1016/J.FBP.2021.02.002.
- [35] Y. Xie *et al.*, “Application of natural deep eutectic solvents to extract ferulic acid from *Ligusticum chuanxiong* Hort with microwave assistance,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 39, pp. 22677–22684, 2019, doi: 10.1039/c9ra02665g.
- [36] C. Dimou, A. Vlysidis, N. Kopsahelis, S. Papanikolaou, A. A. Koutinas, and I. K. Kookos, “Techno-economic evaluation of wine lees refining for the production of value-added products,” *Biochem Eng J*, vol. 116, pp. 157–165, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.09.004.
- [37] L. Mangiapelo *et al.*, “Optimization of a Simple Analytical Workflow to Characterize the Phenolic Fraction from Grape Pomace,” *Food Bioproc Tech*, vol. 17, no. 7, pp. 1942–1957, Jul. 2024, doi: 10.1007/s11947-023-03249-0.
- [38] M. S. Matos *et al.*, “Polyphenol-rich extracts obtained from winemaking waste streams as natural ingredients with cosmeceutical potential,” *Antioxidants*, vol. 8, no. 9, Sep. 2019, doi: 10.3390/antiox8090355.
- [39] J. A. Stuart, S. Selim, and S. McGowan, “A limited metabolomics analysis validates sonication-assisted extraction of Ice Wine grape pomace polyphenols and demonstrates their seasonal variation,” *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 14, no. 2, pp. 931–936, Apr. 2020, doi: 10.1007/s11694-019-00343-w.
- [40] J. F. Grisales-Mejía *et al.*, “Advanced NADES-based extraction processes for the recovery of phenolic compounds from Hass avocado residues: A sustainable valorization strategy,” *Sep Purif Technol*, vol. 351, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2024.128104.
- [41] S. Edrisi and H. Bakhshi, “Separation of polyphenolic compounds from *Citrus aurantium* L. peel by deep eutectic solvents and their recovery using a new DES-based aqueous two-phase system,” *J Mol Liq*, vol. 402, May 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2024.124790.
- [42] N. P. E. Hikmawanti *et al.*, “Choline chloride-urea-based natural deep eutectic solvent for highly efficient extraction of polyphenolic antioxidants from *Pluchea indica* (L.) Less leaves,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 2, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105537.
- [43] S. P. Ioannidou, A. G. Margellou, M. D. Petala, and K. S. Triantafyllidis, “Pretreatment/fractionation and characterization of winery waste streams within an integrated biorefinery concept,” *Sustain Chem Pharm*, vol. 27, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.scp.2022.100670.
- [44] P. Sun *et al.*, “Effects of ultrasonic-assisted natural deep eutectic solvent on the extraction rate, stability and antifungal ability of polyphenols from Cabernet Sauvignon seeds,” *Food Research International*, vol. 191, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.foodres.2024.114674.
- [45] G. C. Peña-Portillo, S. M. Acuña-Nelson, and J. M. Bastías-Montes, “From Waste to Wealth: Exploring the Bioactive Potential of Wine By-Products—A Review,” Aug. 01,

- 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/antiox13080992.
- [46] Y. He, Q. Lu, and G. Liviu, “Effects of extraction processes on the antioxidant activity of apple polyphenols,” *CYTA - Journal of Food*, vol. 13, no. 4, pp. 603–606, Oct. 2015, doi: 10.1080/19476337.2015.1026403.
- [47] R. Rashid, S. Mohd Wani, S. Manzoor, F. A. Masoodi, and M. Masarat Dar, “Green extraction of bioactive compounds from apple pomace by ultrasound assisted natural deep eutectic solvent extraction: Optimisation, comparison and bioactivity,” *Food Chem*, vol. 398, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133871.
- [48] R. Todd and S. Baroutian, “A techno-economic comparison of subcritical water, supercritical CO₂ and organic solvent extraction of bioactives from grape marc,” *J Clean Prod*, vol. 158, pp. 349–358, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.043.
- [49] A. Isci and M. Kaltschmitt, “Recovery and recycling of deep eutectic solvents in biomass conversions: a review,” Jul. 01, 2022, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s13399-021-01860-9.
- [50] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, “Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 112, pp. 46–53, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.09.034.
- [51] P. Tapia-Quirós, M. Granados, S. Sentellas, and J. Saurina, “Microwave-assisted extraction with natural deep eutectic solvents for polyphenol recovery from agrifood waste: Mature for scaling-up?,” Feb. 20, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168716.
- [52] M. A. Basiouny and A. E. El-Yamani, “PERFORMANCE EVALUATION OF TWO DIFFERENT HAMMER MILLS FOR GRINDING CORN COBS,” 2016.
- [53] Scott Jenkins, “Current economic trends: CEPCI January (prelim.) and December (final),” 2023.
- [54] Y. Xie *et al.*, “Application of natural deep eutectic solvents to extract ferulic acid from *Ligusticum chuanxiong* Hort with microwave assistance,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 39, pp. 22677–22684, 2019, doi: 10.1039/c9ra02665g.
- [55] S. M. Ioannidou, K. Filippi, I. K. Kookos, A. Koutinas, and D. Ladakis, “Techno-economic evaluation and life cycle assessment of a biorefinery using winery waste streams for the production of succinic acid and value-added co-products,” *Bioresour Technol*, vol. 348, p. 126295, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2021.126295.
- [56] A. K. Kumar, S. Sharma, G. Dixit, E. Shah, A. Patel, and G. Boczka, “Techno-economic evaluation of a natural deep eutectic solvent-based biorefinery: Exploring different design scenarios,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 14, no. 4, pp. 746–763, Jul. 2020, doi: 10.1002/bbb.2110.

Ringraziamenti

Concludo questo lavoro di tesi con i ringraziamenti alle persone a me più care.

In primo luogo, ringrazio la Dott.ssa Silvia Garofalo Fraterrigo ed il Dott. Giuseppe Pipitone per il lavoro svolto insieme. Grazie per la fiducia che avete riposto nei miei confronti e per la vostra presenza costante. È stato davvero bello e stimolante poter avere un confronto professionale e formativo. La tesi è stata per me una delle esperienze più belle della mia carriera universitaria grazie a voi.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori, le mie persone preferite al mondo. Grazie per la libertà che mi avete concesso, grazie perché non mi avete mai messo alcuna pressione. Ho sempre saputo che qualsiasi strada avrei percorso avrei avuto il vostro sostegno comunque. La vostra presenza è la mia forza, il vostro amore la mia ricchezza.

Grazie a Giuppy, sei il regalo più bello che mamma e papà mi potessero fare. Grazie a te ho imparato a trasgredire, a non darla sempre vinta. La tua esistenza mi ricorda che non sarò mai sola. Ti voglio tanto bene anche se mi costringi a vedere i film di Tarantino.

Grazie ai miei nonni, la vostra presenza attraverso i pacchi da giù mi hanno salvato, letteralmente. So quanto siete fieri di me e quanto vorreste essere qui, ma io vi ho sempre nel mio cuore e questo è quello che conta davvero.

Grazie ai miei zii e alle cuginette, tornare giù da voi per me significa solo una cosa: maratona di film Disney. Io e Martina scegliamo il film, Giuppy non è d'accordo, zio Biagio e Mariantonietta fanno spoiler, zia Graziella li detesta per questo e zia Assunta si sorseggia il suo caffè sul divano ignorando il tutto. È sempre bello tornare da voi perché quando stiamo insieme le ansie si allievano e i problemi scompaiono.

Ringrazio Rosa, perché l'amore è per sempre e questo me lo hai insegnato tu. Sei stata il dono più prezioso che potesse capitare alla mia famiglia. Il mio bene per te non cesserà mai.

Non posso non ringraziare i miei compagni di viaggio: Vincenzo, Fabiola, Gabriele e Mariam. Con voi è stato impossibile annoiarsi al Poli, anche concentrarsi ma lasciamo stare. In particolar modo vorrei ringraziare Chiara e Desiree per le infinite ore di studio insieme. Durante la pandemia l'unica cosa che non mi faceva perdere la motivazione era la videochiamata delle due e mezza con voi. Grazie a voi ho imparato a non cedere e a provarci sempre anche quando non

siamo preparati al 100%. La fortuna durante gli esami non è un nostro dono ma non importa abbiamo sempre affrontato tutto insieme e per questo vi dico grazie.

Grazie a Roberta mia amica da sempre. Per una maniaca del controllo come me è stato fondamentale il tuo supporto, mi hai insegnato che non c'è un tempo giusto per fare le cose ma solo il tempo di cui noi abbiamo bisogno.

Grazie a "O mar (non di Napoli)", siete stati la mia casa per tutti gli anni che ho passato a Torino. Grazie per le serate cineforum dove dormivano tutti tranne me ed Ele, grazie, per le serate da Pino dove Davide fa sempre qualche battuta triste alle cameriere e poi per le serate da Giorgia dove Clemente ordina sempre una Bionda e non si sa perché, grazie per gli spettacoli di stand-up dove Roberto dimostra di essere il più forte (Top 1). Grazie per i confronti continui che abbiamo tra di noi, non potremmo essere più diversi eppure funzioniamo.

Grazie a Chiara e Marta, siete le prime persone con cui ho legato a Torino, senza di voi nulla sarebbe stato lo stesso. Grazie per essere state il mio primo punto di riferimento in un posto tanto lontano da casa. Abbiamo inventato il giovedì della Chiare in cui pranzavamo insieme per aggiornarci dei diversi scoop di persone che non abbiamo mai visto ma di cui sappiamo tutto. Grazie per questa amicizia sincera e pura, priva di drammi e complicazioni. Perché i drammi ci piacciono ma solo se non accadono a noi.

Grazie a "Comedian's house", siete il mio posto sicuro. Il mondo cambia in continuazione ma per fortuna c'è qualcosa che non cambia mai, come il nostro stare insieme e l'infinito affetto che ci lega. Nonostante la distanza, nonostante i mutismi selettivi di qualcuno, gli scleri di altri e le sparizioni di sappiamo tutti di chi, il nostro legame non cede mai. Vi amo tanto. Ci rivediamo presto a casa.

Infine, grazie a Peppe. Grazie per l'infinita positività che mi trasmetti, per la calma che solo tu mi sai dare e per aver creduto in me. Nessun ostacolo è troppo grande se so che tu sei con me. Grazie perché tu per me sei il vento che mi spinge ad andare sempre più in alto e che di farmi cadere non ne ha nessuna intenzione.

Vi voglio tanto bene.

Chiaretta